

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

REMOÇÃO MICROBIOLÓGICA DE NITROGÊNIO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS
DA INDÚSTRIA FRIGORÍFICA

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia Química do centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Hugo Moreira Soares, Ph.D.

MIRES LUCI PELISSER

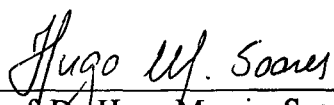
FLORIANÓPOLIS, SC
MARÇO, 2001

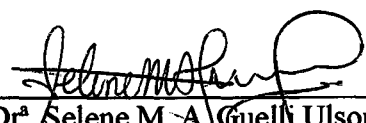
Remoção Microbiológica de Nitrogênio de Águas Residuárias da Indústria Frigorífica

Por

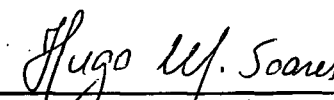
Mires Luci Pelisser

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.


Prof. Dr. Hugo Moreira Soares
Orientador


Prof.^a Dr.^a Selene M. A. Guelli Ulson de Souza
Coordenadora do CPGENQ

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Hugo Moreira Soares


Prof. Dr. Agenor Furigo Junior


Prof.^a Dr.^a Rejane Helena Ribeiro da Costa

Florianópolis, 22 de Março de 2001

Faz muito tempo que li... ..

*Para nós índios, os rios, as matas e os animais são nossos
irmãos,*

*não interpretamos a natureza como se estivéssemos fora
dela,*

fazemos parte dela.

É isso que nos difere do homem branco.

AGRADECIMENTOS

A “Deus” e aos meus amigos espirituais, que nunca me deixaram só , me trazendo paz, amor e compreensão.

Agradeço em especial minha querida irmã Márcia, que foi minha mãe, minha irmã, minha amiga.

À minha filha Brisa, por suportar junto às dificuldades sofridas durante este período.

À minha família pelo incentivo e carinho, meu pai Julio, minha mãe Justina, meus irmãos: Miria, Marlei, Marli, Marisete, Mauri e o Marcos.

Ao Prof. Dr. Hugo Moreira Soares, pela orientação, amizade e confiança no meu trabalho.

À Universidade Federal de Santa Catarina, ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, aos professores e funcionários, pela colaboração técnica e fornecimento das condições necessárias para o desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade do Contestado de Concórdia, pelo apoio financeiro através do programa de capacitação de docente.

Em especial as minhas amigas Alexandra e Angelina pela amizade e carinho.

Aos meus colegas de turma pelo carinho e companheirismo: Audrei, Cláudia, Cristiana, Jeam, Marcos, Márcio, Saionara e Ricardo

Aos meus amigos Tiago, Tony , Hiuguer, Fátima e Juliana que sempre me socorreram em momentos de dificuldade.

Aos meus Amigos do LDPT: Glória, Viviam, Gabriela, Luciano e a Marta, que acompanharam o processo auxiliando no decorrer da pesquisa.

A professora Regina pela amizade, ao Edevilson pela atenção e preocupação.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE ANEXOS	XI
SIMBOLOGIA	XIII
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
2.1 OBJETIVO GERAL	5
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 INTRODUÇÃO AO METABOLISMO MICROBIOLÓGICO	6
3.1.1 <i>Respiração aeróbia</i>	6
3.1.3 <i>Fermentação</i>	8
3.1.4 <i>Necessidades Nutricionais dos Microrganismos</i>	8
3.1.5 <i>Influência da Temperatura em Processos Biológicos</i>	9
3.1.6 <i>pH (Potencial Hidrogeniônico)</i>	10
3.1.7 <i>Substâncias tóxicas</i>	10
3.2 SISTEMAS MICROBIOLÓGICOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS	11

3.2.1.1 Configuração de reatores de alta taxa.....	14
3.2.2 Processo aeróbio.....	18
3.3 TRANSFORMAÇÕES BIÓTICAS DO NITROGÊNIO.....	20
3.3.1 Fixação.....	22
3.3.2 Assimilação pelos vegetais e animais.....	22
3.3.3 Amonificação (Decomposição Biológica).....	23
3.3.4 Nitrificação.....	23
3.3.5 Desnitrificação e Redução Dissimilativa.....	24
3.3.6 Processo ANNAMOX (Oxidação anaeróbica de amônia).....	25
3.4 PROCESSO DE NITRIFICAÇÃO.....	26
3.4.1 Cinética da nitrificação.....	27
3.4.2 Alcalinidade.....	28
3.4.3 pH (Concentração Hidrogeniônica).....	28
3.4.4 Relação entre carbono e nitrogênio.....	30
3.4.5 Concentração de gás oxigênio.....	32
3.4.6 Temperatura.....	32
3.4.7 Efeito inibitório do substrato e de outros compostos.....	32
3.5 PROCESSO DE DESNITRIFICAÇÃO.....	33
3.5.1 Cinética da Desnitrificação.....	34
3.5.2 Relação carbono, NO_3^- , NO_2^- e NH_4^+	35
3.5.3 Alcalinidade.....	37
3.5.4 Temperatura.....	37
3.5.5 pH (Potencial Hidrogeniônico).....	37
3.5.6 Inibição.....	38
3.6 PROCESSOS UTILIZANDO NITRIFICAÇÃO/DESNITRIFICAÇÃO NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO.....	39
3.6.1. Sistema utilizando reatores em série com reciclo de lodo.....	40
3.6.1.1 Processo BARDENPHO.....	40
3.6.2. Sistema com separação de lodo.....	41
3.6.2.1 Sistema anaeróbio/anóxico e nitrificante.....	41
3.6.2.2 Processo utilizando sistemas anaeróbios, aeróbios e anóxico separados.....	43
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	45

4.1 MATERIAL	45
4.1.1 Sistema.....	45
4.1.2 Substrato e Alimentação do Sistema	48
4.1.3. Partida dos reatores.....	51
4.1.3.1 Inóculo	51
4.1.3.2 Reator Desnitrificante (RD)	51
4.1.3.3 Reator Nitrificante (RN)	52
4.1.4 Operação do sistema	52
4.2 MÉTODOS	54
4.2.1 Métodos analíticos	54
4.2.1.1 Medida de pH.....	54
4.2.1.2 Demanda química de oxigênio (DQO)	54
4.2.1.4. Sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV)	54
4.2.1.5 Determinação de amônia ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$).....	54
4.2.1.6 Determinação de Nitrato (NO_3^-).....	56
4.2.1.7 Determinação de Nitrito (NO_2^-)	57
4.2.1.8 Determinação de Perda de Amônia (NH_3), por Volatilidade na Partida do RN.	57
4.2.2 Cálculo de Parâmetros.....	59
4.2.2.3 Cálculo da desnitrificação, nitrificação e remoção de DQO.....	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
5.1 PARTIDA DOS REATORES	63
5.1.1 Reator anaeróbio desnitrificante (RD).....	63
5.1.2 Reator aeróbio nitrificante (RN).....	64
5.2 OPERAÇÃO DO SISTEMA COM ÁGUA RESIDUÁRIA NATURAL.....	66
5.3 OPERAÇÃO DO SISTEMA DESNITRIFICANTE COM ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA	71
5.4 DISCUSSÃO GERAL	82
6. CONCLUSÕES	88
7. SUGESTÕES	90
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

LISTA DE TABELAS

TABELA 3. 1. Velocidade de crescimento máximo das nitrificantes em lodos ativados (adaptado de EPA, 1991)	28
TABELA 3. 2. Velocidades de Desnitrificação utilizando o metanol como fonte de carbono.....	35
TABELA 4. 1. Características da água residuária industrial da estação de tratamento da Sadia S/A unidade de Concórdia	49
TABELA 4. 2. Composição química da água residuária sintética	49
TABELA 4. 3. Composição das soluções de macro e micro nutrientes	50
TABELA 4. 4. Caracterização dos lodos utilizados no inóculo dos reatores.....	51
TABELA 4. 5. Características de operação e alimentação das etapas do experimento no sistema.....	53
TABELA 4. 6. Reagentes utilizados na análise de amônia, método de Berthelot	55
TABELA 5. 1. Resultados médios obtidos no 2o etapa de operação do sistema, com alimentação c de água residuária sintética.....	80

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3. 1 Desenho esquemático das etapas do processo anaeróbio (CHERNICHARO,1999; EECE1996).....	13
FIGURA 3. 2. Desenho esquemático dos reatores anaeróbios (VAN HANDEEL and LETTINGA, 1994).....	15
FIGURA 3. 3. Desenho esquemático das unidades de um sistema de lodo ativado	19
FIGURA 3. 4. Representação esquemática das transformações bióticas na natureza (adaptado de: EPA, 1991; JETTEN et al, 1999; TIEDJE, 1988).....	21
FIGURA 3. 5. Velocidade máxima de crescimento das bactérias nitrificantes em função do pH (EPA, 1991)	29
FIGURA 3. 6. Desenho esquemático do processo BARDENPHO (METCALF & EDDY, 1991)	41
FIGURA 3. 7. Desenho esquemático do sistema anaeróbio/anóxico e aeróbio se recirculação de lodo	41
FIGURA 3. 9. Desenho esquemático do processo de lodos separados, anaeróbio aeróbio e anóxico com adição de carbono no anóxico	43
FIGURA 4. 1. Desenho esquemático dos reatores RD e RN (SOARES, 1999)	46
FIGURA 4. 2. Representação esquemática dos diferentes sistemas utilizados.....	47
FIGURA 4. 3. Desenho esquemático do RN, com coleta de NH ₃ volatilizada	58

FIGURA 4. 4. Desenho esquemático do sistema, representando as variações de concentração e vazão causadas pela diluição, devido o	59
FIGURA 4. 5 . Representação da eficiência de remoção de NT pelo processo desnitrificante no RD em função da razão de reciclo VAN SPERLING, (1997).....	61
FIGURA 5. 1. Concentração de nitrato da saída do reator RD (ponto P3)	64
FIGURA 5. 2. Concentrações de Nitrogênio nas formas de nitrato, nitrito e amônia no efluente do reator RN (ponto P4)	65
FIGURA 5. 3. Resultados do acompanhamento do reator nitrificante (RN) em função do tempo de operação. Alimentação com água residuária natural.	67
FIGURA 5. 4 . Resultados do acompanhamento do reator desnitrificante (RD), em função do tempo de operação. Alimentação com água residuária natural	68
FIGURA 5. 5. Resultado da porcentagem remoção NT do sistema quando alimentando com água residuária natural, em comparação com valores teóricos	71
FIGURA 5. 6 Resultado do acompanhamento analítico do reator nitrificante (RN), em função do tempo de operação. Alimentação com água residuária sintética	73
FIGURA 5. 7 Resultados do acompanhamento do reator desnitrificante (RD), em função do tempo de operação. Alimentação com água residuária sintética	74
FIGURA 5. 8. Resultados de acompanhamento analítico do reator RN, período de recuperação do processo nitrificante	78
FIGURA 5. 9 . Resultados de acompanhamento do sistema, em função do tempo de operação.....	81
FIGURA 5. 10. Representação dos valores experimentais e teóricos na remoção de NT do sistema em função da razão de reciclo	82
FIGURA 5. 11 Aspecto do lodo do reator RD no final dos experimentos	85
FIGURA 5. 12. Aspecto do lodo proveniente do biofilme dentro do RN, no final do experimentos.	86
FIGURA 5. 13. Foto dos canos de PVC congruados mais o lodo que encontrava-se aderido na concavidade interna dos mesmos	86

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1 Tabela de valores de remoção de nitrato na partida do reator RD. Dados referente Figura 5.1	96
ANEXO 2 Tabela de valores quanto a partida do reator RN. Referente a Figura 5.2.....	96
ANEXO 3 Tabela de valores referente experimento com água residuária natural, análises do reator RD, dados referentes a Figura 5.4:.....	97
ANEXO 4 Tabela de valores do reator RN, alimentação realizada com água residuária natural, dados referentes a Figura 5.3.....	98
ANEXO 5 Tabela de resultados de acompanhamento analítico do reator RN, água residuária sintética, sistema “c” razão de reciclo 1. Dados referentes a Figura 5.6.....	99
ANEXO 6 Tabela de resultados analíticos do Reator RN, quando a alimentação do era realizada com água residuária sintética, sistema “c” razão de reciclo 2,0. Dados referente Figura 5.6.....	99
ANEXO 7 Tabela de resultados analíticos do RN, quando a alimentação era realizada com água residuária sintética, sistema “b” razão de reciclo 1. Dados referente Figura 5.6.....	100
ANEXO 8 Tabela de resultados analíticos do RN, quando a alimentação era realizada com água residuária sintética, sistema “b” razão de reciclo 1,5. Dados referente Figura 5.6.....	100

ANEXO 9 Tabela de resultados analíticos do RN, quando a alimentação era realizada com água residuária sintética, sistema “b” razão de reciclo 2. Dados referente Figura 5.6.....	101
ANEXO 10 Tabela de resultados analíticos do RD, quando a alimentação era realizada com água residuária sintética, sistema “c” razão de reciclo 1. Dados referente Figura 5.7.....	101
ANEXO 11 Tabela de resultados analíticos do RD, quando a alimentação era realizada com água residuária sintética, sistema “c” razão de reciclo 2. Dados referentes Figura 5.7.....	102
ANEXO 12 Tabela de resultados analíticos do RD, quando a alimentação era realizada com água residuária sintética, sistema “b” razão de reciclo 1. Dados referentes Figura 5.7.....	102
ANEXO 13 Tabela de resultados analíticos do RD, quando a alimentação era realizada com água residuária sintética, sistema “b” razão de reciclo 1,5. Dados referentes Figura 5.7.....	103
ANEXO 14 Tabela de resultados analíticos do RD, quando a alimentação era realizada com água residuária sintética, sistema “b” razão de reciclo 2,0. Dados referentes Figura 5.7.....	103
ANEXO 15 Foto do sistema adotado na realização deste trabalho.....	104

SIMBOLOGIA

ADP = Adenosina difosfato

ATP = Adenosina trifosfato

ANAMOX –oxidação anaeróbia da amônia

CASAN= Companhia de Saneamento de Água e Esgoto de Santa Catarina

Ca= Concentração inicial de substrato (poluente) (mg.L^{-1})

Ca'= Concentração disponível para os microrganismos (mg.L^{-1})

Ce = Concentração do efluente do RD (mg.L^{-1})

Cr= Concentração do reciclo (mg.L^{-1})

Cf= Concentração do efluente (mg.L^{-1})

DQO=Demanda química de oxigênio (mg.L^{-1})

Ef%= Porcentagem de eficiência

EPA = Environmental Protection Agency

EQA = Departamento de Engenharia Química e de Alimentos

F_s = Fator de eficiência

LDPT = Laboratório de Desenvolvimento de Processos Tecnológicos

NT-nitrogênio total

NTK= Nitrogênio Total

NH₄-N Nitrogênio na forma de amônia

NH₃ amônia livre

NO₂-N Nitrogênio na forma de nitrito

NO₃-N Nitrogênio na forma de nitrato

OMS = Organização Mundial da Saúde.

Qa= Vazão do afluente (L.dia^{-1})

Q_a ' = Vazão do afluente mais vazão do reciclo ($L \cdot dia^{-1}$)
 Q_e = Vazão do efluente do RD ($L \cdot dia^{-1}$)
 Q_r = Vazão do reciclo ($L \cdot dia^{-1}$)
 Q_f = Vazão efluente (descarte) ($L \cdot dia^{-1}$)
 (q) = Carga mássica $mg (L \cdot dia)^{-1}$
 q_s = Velocidade de remoção de nitrato, $g NO_3^- - N \text{ rem.}/g \text{ VSS}/dia$
RD = Reator desnitrificante
RN = Reator Nitrificante
R = Razão de reciclo
 R_t = velocidade de reação $T^\circ C (dia^{-1})$
 R_{20} = Velocidade de reação a $20^\circ C (dia^{-1})$
SV = Sólidos voláteis
ST = Sólidos totais
T = temperatura do meio ($^\circ C$)
TRH = Tempo de retenção hidráulica (dia^{-1})
UASB = Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo
 μ_D = Velocidade Crescimento dos microrganismos (dia^{-1})
 μ_{Dmax} = Velocidade crescimento máximo dos microrganismos (dia^{-1})
 K_{NH_4} , K_{O_2} = Constantes de saturação da amônia e do oxigênio ($mg \cdot L^{-1}$)
 ϕ = Coeficiente de atividade em relação à temperatura (-)
 Y_s = Coeficiente de conversão total VSS cresc/ $g NO_3^- - N \text{ remov.}$
 ΔG° = Energia livre de Gibb's

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho do sistema na remoção de carbono e nitrogênio em diferentes configurações e razões de reciclo do reator RN para o RD. Foram projetados dois reatores: um reator híbrido com manta de lodo e filtro biológico denominado reator desnitrificante (RD), para remoção de nitrato e nitrito em meio anaeróbio. O segundo reator aplicado foi aeróbio de leito fixo com aeração submersa denominado reator nitrificante (RN), responsável pela nitrificação. O afluente era alimentado no reator RD sendo posteriormente nitrificado no reator RN, e parte do efluente aeróbio recirculava no RD para remover o nitrogênio através do processo desnitrificante. Os experimentos foram realizados em três estágios: primeiramente foi dado a partida nos reatores com um tempo de operação de 14 dias; no segundo estágio os reatores foram conectados e alimentados com água residuária natural com uma duração de 50 dias, o terceiro realizou-se com água residuária sintética e teve a duração de 118 dias de operação. A partida dos reatores foi realizado separadamente. O reator RN foi em forma de batelada alimentada, enquanto no reator RD o fluxo foi contínuo. O RN foi alimentado com água residuária sintética com TRH de 3 dias e a carga de amônia aplicada foi de $120 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N(L.dia)}^{-1}$. A partir do oitavo dia o sistema nitrificante apresentou estabilidade com uma eficiência em torno de 81% na nitrificação. O reator RD foi alimentado no período de partida com efluente natural com adição de $1000 \text{ mg DQO(L.dia)}^{-1}$ e $50 \text{ mg NO}_3\text{-N(L.dia)}^{-1}$. Apresentou uma desnitrificação em torno de 90% e 80% de remoção de DQO. No segundo estágio, o sistema foi alimentado com água residuária natural com o decorrer de 50 dias de operação, utilizando razão de reciclo 1. A água residuária natural foi complementada com $400 \text{ mg DQO(L.dia)}^{-1}$ na forma de ácido acético na qual apresentava uma carga de amônia de $120 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N(L.dia)}^{-1}$ e uma concentração em torno de $13 \text{ mg NO}_3\text{-N(L.dia)}^{-1}$. Neste período o TRH foi em torno de 5,5 dias. Obteve-se uma porcentagem de remoção de amônia do RN próxima a 100 %. E remoção de nitrato e nitrito no reator RD em torno de 40%. O último estágio de operação do sistema teve duração de 118 dias. Neste período o sistema foi alimentado com água residuária sintética que apresentava uma carga orgânica de $1000 \text{ mg DQO(L.dia)}^{-1}$ e uma carga de amônia de $150 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N(L.dia)}^{-1}$. O TRH aplicada no sistema foi em torno de 1,1 dia. Foram testadas diferentes razões de reciclo (1,0; 1,5 e 2,0), onde obteve-se melhores resultados na razão de reciclo dois quando o reator RD era anóxico em toda a sua extensão. Os resultados obtidos nesta razão de

reciclo foram de 60% de remoção de NT e 65 % de remoção de DQO em um período de operação de 30 dias.

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the performance to remove carbon and nitrogen in different system configurations and different recycling rates from the nitrifying and the denitrifying reactors. The experiment was conducted in three steps: firstly the reactors were started up separately in 14 days of operation; in the second step the reactors were connected and fed with natural wastewater during 50 days; in the third step the reactors were fed with synthetic wastewater during 118 days of operation. During start up the RN reactor were conducted in a fed batch system and the RD reactor were fed continuously. The RN were fed with synthetic wastewater with a hydraulic retention time (TRH) of 3 days and an ammonium loading rate of $120 \text{ mgNH}_4^+-\text{N}(\text{L.day})^{-1}$. After the 8th day the nitrifying process had shown stable, with an efficiency of 81,0 %. The RD reactor were fed with natural wastewater supplemented with $1000 \text{ mgDQO}(\text{L.day})^{-1}$ e $50,0 \text{ mgNO}_3-\text{N}(\text{L.day})^{-1}$. It was obtained a denitrification and COD removal of 90,0% and 80,0%. In the second stage, the system were fed with natural wastewater during 50 days of operation, using a recycling rate of 1. The natural wastewater were supplemented with $400 \text{ mgDQO}(\text{L.day})^{-1}$ as acetic acid representing an ammonium concentration of $120 \text{ mgNH}_4^+-\text{N}(\text{L.day})^{-1}$ and $13,0 \text{ mgNO}_3-\text{N}(\text{L.day})^{-1}$. In this period the hydraulic retention time (TRH) were around 5,5 days. It was obtained approximately 100% of ammonium reduction in the RN reactor and around 40% nitrate and nitrite reduction by the RD reactor. In the last operation step the system was run during 118 days. During this period the system were fed with synthetic wastewater with synthetic wastewater with an organic and ammonium

concentration of $1000 \text{ mgDQO (L.day)}^{-1}$ and $150 \text{ mgNH}_4^+-\text{N}$, respectively. The TRH were around 1,1 days. It were tested three different recycling rates (1,0; 1,5 and 2,0), where the best results were obtained with recycling rate of 2,0 when the system was operated in the mode anoxic of extension totally. The results obtained in this condition were 60% of total nitrogen (NT) and 65,0% of COD removal during 30 days of operation.

1. INTRODUÇÃO

A implementação de normas internacionais de qualidade incluindo preservação ambiental, como a ISO 9000 e 14000, tornou o mercado importador internacional de produtos industriais, principalmente os alimentícios, mais exigente e competitivo. Nesse sentido, a reutilização de águas residuárias industriais em processos industriais tem sido adotada por países desenvolvidos por motivos econômicos e ambientais.

As indústrias brasileiras estão em busca de novas tecnologias para competir no mercado econômico mundial, além da questão relativa ao impacto ambiental resultante do lançamento de seus efluentes líquidos no ambiente. Destaca-se neste cenário a Sadia S/A Indústria e Comércio, uma das maiores processadoras de carnes e aves do país, exportando seus produtos principalmente para o mercado Europeu e do Oriente Médio. Um dos setores que a da Sadia S/A unidade de Concórdia, pretende melhorar é o sistema de tratamento da água residuária da indústria. Ela vem se preocupando com o consumo excessivo de água, representando gastos para a empresa que num futuro próximo será um problema mais significativo.

Atualmente, o sistema de tratamento de água residuária adotado pela empresa envolve processos físicos, químicos e biológicos, utilizando lagoas anaeróbia, facultativa e aeróbia, auxiliados por um processo de desinfecção final através da cloração. Este sistema está sendo eficiente na degradação da matéria orgânica e na remoção de microrganismos patogênicos. No entanto, as lagoas, não foram dimensionadas e nem estão sendo operadas para remoção de substâncias mineralizadas como: H_2S (ácido sulfídrico), PO_4^{-2} (fosfatos) e NH_3/NH_4^+ (amônia livre/ion amônio), impossibilitando sua reutilização do afluente, e

inviabilizando também sua descarga no meio-ambiente. Dados fornecidos pela Fundação do Meio Ambiente – FATMA (2000), referente decreto Nº 14.250 de 05/06/1981 o limite de NT (nitrogênio total) nos lançamentos em corpos de água e de 10 mgNT.L⁻¹.

A Sadia tem como objetivo aumentar a eficiência de seu sistema de tratamento de efluentes, no sentido de remover estes nutrientes, com o intuito de obter um efluente final com características tais que o mesmo possa atender a legislação vigente, para seu lançamento em corpos de água, e até mesmo reutilizar parte dos mesmos em seu processo industrial.

Para atender as normas ambientais internas e também as normas ambientais internacionais, a Sadia S/A em parceria com o Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina buscam desenvolver tecnologia para remoção dos nutrientes. O presente trabalho representa o marco inicial deste projeto, onde em escala laboratorial desenvolveu-se estudo preliminar.

É de conhecimento social que a empresa Sadia S/A é uma agroindústria importantíssima para o Oeste Catarinense, possuindo um grande número de agricultores que trabalham em sistema de desenvolvimento pecuarista em parceria com a mesma, proporcionando desta forma a subsistência dos agricultores e da região como um todo. Devido a esta parceria, o desenvolvimento da pecuária nesta região iniciou-se na década de 50, e em conjunto apareceram os problemas ambientais. O pecuarista utiliza a criação de suínos confinados, gerando uma quantidade enorme de dejetos, os quais muitas vezes carecem de um tratamento mais adequado, para posterior descarte em rios locais. Nas propriedades dos pecuaristas existem sistemas de esterqueiras para remoção de matéria orgânica carbonácea, mas não removem microrganismos patogênicos e nem nutrientes. Pesquisas realizadas por instituições locais informam que as maiores dos pecuaristas consomem água com coliformes fecais, e também com nitrato.

Existe um consenso sobre os perigos à saúde pública associadas a elevados níveis de nitrato em águas de abastecimento. A OMS (Organização Mundial de Saúde) limita esse nível em um máximo de 10⁻¹mgNO₃-N/L. Nos EUA, esse limite é de 0,045 mgNO₃-N/L. O nitrato por si só não representa uma ameaça à saúde; contudo, o nitrato é prontamente reduzido a nitrito que, por sua vez, é potencialmente cancerígeno (formação de nitrosaminas) e causador de deficiência de hemoglobina no sangue de crianças recém-nascidas (síndrome do bebê azul) McELDONEY *et al.* (1993).

Os rios da região Oeste também estão comprometidos, os constantes lançamentos de efluentes com alta carga de matéria orgânica e sais minerais causaram a eutrofização dos rios, com a depleção de oxigênio matando os peixes e comprometendo toda a vida aquática. Segundo HAGOPIAN *et al* (1998) em pesquisa bibliográfica referente à toxicidade da amônia, nitrito e nitrato aos peixes, citam que $0,2 \text{ mgNH}_3\text{-N. L}^{-1}$ e $1,2 \text{ NO}_2\text{-Nmg.L}^{-1}$ é letal, o limite de nitrato é em torno de $1400 \text{ mgNO}_3\text{-N. L}^{-1}$.

Atualmente em vários sistemas de tratamento de águas residuárias, seja em escala industrial ou residencial, que possuem também como objetivo a remoção de nutrientes, vem sendo adotando processos que viabilizem a remoção de carbono e nutrientes conjuntamente. Neste sentido tem-se melhorado a performance dos sistemas tradicionais de remoção carbono para que se tornem também eficientes na remoção de nutrientes.

Um dos muitos processos utilizados é a combinação de processos; anaeróbio, aeróbio e anóxico com recirculação de lodo e efluente. Os sistemas de tratamento microbiológicos desenvolvidos para remoção de nitrogênio envolvem reatores em série, alternando-se os sistemas anaeróbios, aeróbios e anóxico. No sentido de melhorar a performance dos sistemas, vêm desenvolvendo-se pesquisas que propiciem a remoção de carbono e nitrogênio em um mesmo reator. Um dos problemas enfrentados é que em sistema anóxico, onde ocorre a remoção de nitrogênio, o processo anaeróbio responsável pela degradação de carbono é inibido. Neste sentido seria interessante o uso de reatores híbridos podendo ser operados com diferentes zonas aeróbias e anóxica, proporcionando em um mesmo reator um consórcio de microrganismos com características diferentes, com o objetivo de remoção de ambos carbono e nitrogênio.

Um segundo desafio a ser enfrentado é quando a água residuária a ser tratada possui uma baixa razão de carbono e nitrogênio. Para promover a remoção de nitrogênio é necessária uma certa quantidade estequiométrica de carbono orgânico para promover o crescimento dos microrganismos heterotróficos necessários ao processo. Sendo assim, um balanço entre estes elementos deve existir no sentido de viabilizar o processo.

Para remoção de nitrogênio, requer-se uma etapa aeróbia para oxidação da amônia a nitrito e nitrato, neste sentido reatores de leito fixo vem sendo utilizados, pois permitem a permanência de uma maior concentração dos microrganismos no meio, evitando a perda dos mesmos com a saída do efluente quando estes são operados em baixos tempos de retenção hidráulica (TRH).

As características ótimas que um sistema de tratamento de águas residuárias de qualquer ordem deve apresentar para remoção de nitrogênio, são: capacidade de remover nitrogênio com altas e baixas razões de carbono e nitrogênio (razão de C/N considerado baixo 200DQOmg.L⁻¹/100 NTmg.L⁻¹; alta acima de 6mgDQO/100mgNT); uma eficiência tal que não se torne necessário altas razões de reciclo; coexistir em equilíbrio com o processo aeróbio e remover altas cargas de nitrogênio com baixo TRH (tempo de retenção hidráulica).

Este trabalho apresenta estudos visando determinar a viabilidade de utilizar um reator híbrido anaeróbio/anóxico, em conjunto com um reator aeróbio de leito fixo, para remoção de nitrogênio da água residuária da Sadia S/A, unidade de Concórdia.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é testar uma alternativa tecnológica para remoção de nitrogênio dos efluentes da Sadia S/A, unidade de Concórdia (frigorífico) , utilizando um sistema de dois reatores em séries um aeróbio outro anaeróbio, com recirculação de efluente, como uma etapa preliminar do projeto de cooperação bilateral da Sadia e da Universidade Federal de Santa Catarina do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos.

2.2 Objetivos específicos

- Testar alternativas diferentes de comparação do sistema de reatores para remoção dos nutrientes;
- Estabelecer metodologia de partida e operação destes sistemas;
- Testar diferentes razões de reciclo entre reatores, no intuito de maximizar a remoção do nitrogênio.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Introdução ao metabolismo microbológico

O metabolismo microbiano é dado através de reações bioquímicas que podem ser subdivididas em reações anabólicas e catabólicas. Reações catabólicas são exotérmicas: liberam energia derivada de compostos orgânicos ou inorgânicos. Reações anabólicas são endotérmicas: utilizam energia química liberada nas reações catabólicas para a biossíntese celular. A energia gerada em reações catabólicas é transferida para compostos que formam moléculas de adenosina trifosfato (ATP) que são altamente energéticos. A ATP quando hidrolizado transforma-se em adenosina difosfato (ADP) liberando em condições padrões aproximadamente 7500 calorias, esta energia é utilizada na síntese e manutenção de novas células.

Os processos metabólicos responsáveis pela produção de moléculas de ATP correspondem à respiração (anaeróbia e aeróbia) e a fermentação (BITTON, 1994), processos estes descritos a seguir.

3.1.1 *Respiração aeróbia*

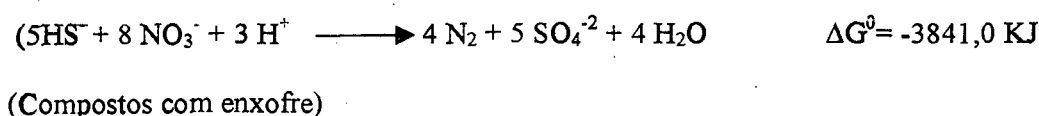
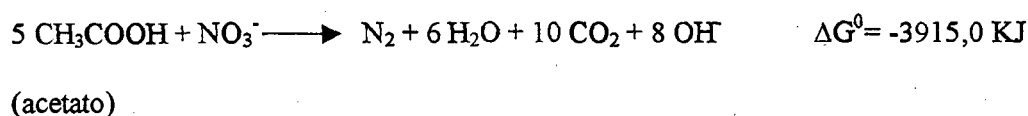
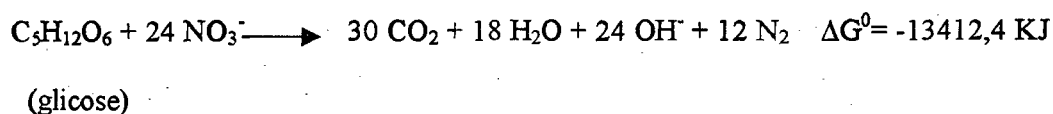
Respiração é um processo bioquímico celular para obtenção de energia através da geração de ATP, envolvendo a transferência de elétrons. O substrato é oxidado enquanto que O_2 (gás oxigênio) é reduzido funcionando como aceptor final dos elétrons. Os doadores de elétrons (substrato) podem ser compostos orgânicos (glicose, ácidos graxos, etc.), neste caso os microrganismos envolvidos são os heterotróficos e a matéria orgânica é oxidada a CO_2 . Compostos inorgânicos (H_2 , $Fe(II)$, NH_4 , S^0) servem também como

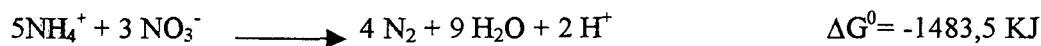
doadores de elétrons dos microorganismos quimiautotróficos, que utilizam CO_2 como fonte de carbono, e os produtos da oxidação são H_2O , Fe^{+3} , NO_3^- , SO_4^{-2} (BITTON, 1994; METCALF & EDDY, 1991).

A energia liberada na respiração aeróbia é elevada, sendo no caso da glicose, por exemplo, cada molécula oxidada libera 38 ATP (BITTON, 1994).

3.1.2 Respiração Anaeróbia

A respiração anaeróbia só acontece na ausência de O_2 , neste caso o acceptor final de elétrons pode ser: SO_4^{-2} , NO_3^{-1} e CO_2 . Depois do oxigênio é o nitrato o acceptor que libera maior energia, (BITTON, 1994). Não só os aceptores de elétrons são levados em consideração quanto à quantidade de energia liberada, um mesmo acceptor de elétrons pode apresentar diferentes quantidades energéticas liberadas, o fator de diferenciação neste caso será o doador de elétrons. Os doadores de elétrons podem ser orgânicos ou inorgânicos, o microorganismo seguirá a rota metabólica que libera mais energia, abaixo estão apresentadas as reações bioquímicas de alguns doadores de elétrons, quando o nitrato é o acceptor final de elétrons com sua respectiva energia livre de Gibbs, no caso quando no meio o NO_3^- é o acceptor final de elétrons o doador de elétrons de maior preferência pelos microorganismos será a glicose, pois libera consideravelmente maior energia (TORRES, 1998).





(amônio)

3.1.3 *Fermentação*

É a transformação de ácido piruvato em vários produtos na ausência de umceptor externo de elétrons. Ambos o doador de elétrons e o receptor final de elétrons são compostos orgânicos que participam da cadeia metabólica. A fermentação libera pouca energia, sendo que para cada mol de glicose oxidada 2 ATP são liberados. Os produtos orgânicos da fermentação dependerão do microrganismo envolvido. Por exemplo, etanol, ácido lático e ácido propiônico são formados pelos *Sacchromyces*, *Lactobacillus*, e *Propionobacterium*, respectivamente (BITTON, 1994).

3.1.4 *Necessidades Nutricionais dos Microrganismos*

Os elementos químicos em maior quantidade na composição dos microrganismos são: Carbono, oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, fósforo e enxofre. Outros nutrientes são necessários para a biossíntese de componentes celular, como cátions (Mg^{+2} , Ca^{+2} , Na^{+1} , K^{+1} , Fe^{++}), ânions (Cl^- , SO_4^{-2}), e traços de elementos, estes últimos, considerados micronutrientes (Co, Cu, Mn, Mo, Zn, Ni, Se,) servem como cofatores para várias enzimas, e fatores de crescimento como as vitaminas (vitamina B₁₂, ácido oléico biotina, vitamina B₆).

Microrganismos precisam de uma fonte de carbono, muitos utilizam CO₂ outros carbonos orgânicos. A classificação dos microrganismos em Autotróficos e Heterotróficos está relacionada à fonte de carbono utilizada pelos mesmos, os primeiros sintetizam suas moléculas carbônicas a partir do CO₂, e os segundos utilizam como fonte de carbono compostos orgânicos (BITTON, 1994).

3.1.5 Influência da Temperatura em Processos Biológicos

A temperatura é um dos mais importantes fatores que afetam o crescimento e a sobrevivência dos microrganismos. O microrganismo tem uma faixa de temperatura considerado ótima para seu desenvolvimento, e dependendo dessa faixa de temperatura ótima são classificados em: psicrofílicos (< 20 °C), mesofílicos (20 a 45 °C), e termofílicos (> 45 °C)

A maioria dos sistemas aeróbios de tratamento está enquadrada na faixa de temperatura mesofílica entre 20 a 30 °C (VON SPERLING, 1997).

A temperatura não somente influencia a atividade metabólica da população de microrganismos, mas também produz um profundo efeito em fatores de velocidade de transferência gasosa e estabelecem características nos sólidos biológicos (METCALF & EDDY, 1991).

O efeito da temperatura na velocidade das reações biológicas é expressa pela Equação a seguir representada, válida na faixa de temperatura de 4 a 30 °C (METCALF & EDDY, 1991).

$$R_t = R_{20} \phi^{(T-20)}$$

R_t = velocidade de reação T°C (dia⁻¹)

R_{20} = Velocidade de reação a 20°C (dia⁻¹)

ϕ = Coeficiente de atividade em relação à temperatura (-)

T = temperatura do meio (°C)

Valores ϕ para diferentes processos de tratamento aeróbio: 1,04 Lodos ativados; 1,08 lagoas aeradas; 1,035 filtros de leito fixo

Os microrganismos anaeróbios são mais sensíveis à temperatura do que os aeróbios. Na realidade, as bactérias metanogênicas são mais sensíveis do que as acidogênicas, portanto um aumento de ácidos voláteis pode ser o resultado de baixas temperaturas porque a velocidade das metanogênicas é afetada, e conseqüentemente há uma queda de pH. Segundo SPEECE (1996) para cada 5 °C de queda de temperatura há um declínio de 34% da atividade, o mesmo autor considera a temperatura ótima na faixa de 25 a 30 °C

para processos mesofílicos. Já BITTON (1994) considera temperatura ótima entre 30 a 35 °C para processos anaeróbios mesofílicos.

3.1.6 pH (Potencial Hidrogeniônico)

O pH altera as cargas dos sítios ativos das enzimas, modificando suas estruturas e conseqüentemente perdendo suas especificidades. Existem microrganismos que possuem uma faixa mais ampla de sobrevivência do que outros. A grande maioria dos microrganismos em sistemas de tratamento microbiológico de águas residuárias tem atividade ótima em valores de pH em torno da neutralidade.

Em sistemas onde existe uma série de microrganismos atuando em forma de consórcios, deve-se buscar a faixa de pH onde se propicia o crescimento máximo da maior parte dos microrganismos envolvidos (SOARES, 1999).

O pH afeta a atividade das enzimas em um sistema microbiológico, assim como o meio de transporte de nutrientes para dentro da célula, além de deslocar o equilíbrio químico de algumas reações no meio, implicando na formação de substâncias tóxicas (BITTON, 1994).

3.1.7 Substâncias tóxicas

Uma série de compostos pode causar inibição ao crescimento de microrganismos aeróbios e anaeróbios. Porém, a intensidade da inibição irá depender de muitos fatores, mas principalmente do tipo de microrganismo e da concentração do composto tóxico.

Grupos de substâncias químicas como metais pesados e substâncias organoclorados têm uma influência tóxica, mesmo em concentrações muito baixas. Estas substâncias em concentrações inibidoras são raras em águas residuárias domésticas. Os compostos tóxicos para a digestão anaeróbia que podem estar presentes nos esgotos são os sulfetos e o oxigênio dissolvido. O sulfeto forma-se a partir da redução dos sulfatos, segundo RINZEMA (1989) sua toxicidade significativa varia entre 50 a 200 mg.L⁻¹. Nos esgotos geralmente a concentração máxima de sulfetos não ultrapassa 20 mg.L⁻¹. A amônia livre em concentrações acima de 150 mg.L⁻¹ ocasiona a inibição do processo de fermentação (OLIVEIRA *et al*, 1993).

3.2 Sistemas microbiológicos de tratamento de águas residuárias

O objetivo de qualquer sistema microbiológico de tratamento de água residuária é corrigir as suas características indesejáveis, de tal maneira que o seu uso ou disposição final possa ocorrer de acordo com as regras e critérios definidos pelas autoridades legislativas. Por esta razão, o tratamento incluirá a redução da concentração dos quatro constituintes mais importantes do esgoto: sólidos em suspensão, material orgânico (biodegradável), nutrientes (notadamente nitrogênio e fósforo), e organismos patogênicos.

A retirada do sólido em suspensão é realizada por sedimentação simples e denomina-se tratamento primário. A retirada do material orgânico pode ocorrer utilizando duas formas distintas de tratamento biológico: anaeróbio ou aeróbio. Essa etapa denomina-se tratamento secundário. A retirada de nutrientes é chamada de tratamento terciário, no qual ocorre uma associação nos sistemas de tratamento aeróbio e anaeróbio. Quando o objetivo do tratamento da água residuária é o reaproveitamento da mesma, requer-se uma eliminação total dos organismos patogênicos através de uma quarta etapa que é a desinfecção realizada por processo físico-químico (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994).

No decorrer desta revisão bibliográfica há uma síntese do tratamento secundário, para que se possa entender o tratamento terciário que é o objetivo deste trabalho.

3.2.1 Processo anaeróbio

O consórcio de microrganismos ativos no tratamento anaeróbio, para remoção de matéria orgânica, é um processo complexo envolvendo muitas espécies de bactérias, atuando de forma simbiótica, evidenciando algumas etapas intermediárias.

Pode-se distinguir quatro fases diferentes no processo global: primeiramente as bactérias hidrolíticas fermentativas excretam exoenzimas que hidrolisam compostos orgânicos complexos em aminoácidos, açúcares e ácidos graxos de cadeia longa. Posteriormente as mesmas bactérias metabolizam os compostos hidrolisados em ácidos orgânicos voláteis, álcoois, ácido láctico e compostos minerais como CO_2 , H_2 , NH_3 , H_2S marcando a etapa acidogênica. As bactérias acidogênicas são na sua maioria anaeróbias obrigatórias, entretanto algumas são facultativas e pode metabolizar o material orgânico pela via oxidativa.

Logo em seguida ocorre a acetogênese, onde os produtos da acidogênese são convertidos em compostos que formam substratos para produção de metano: acetato, hidrogênio e dióxido de carbono. Dependendo do estado de oxidação do material orgânico a ser digerido, a formação de ácido acético pode ser acompanhada pelo surgimento de CO_2 . Finalmente o acetato e H_2 são convertidos a CH_4 pelas bactérias metanogênicas acetoclásticas. Geralmente 2/3 do metano produzido em reatores anaeróbios provêm de complexas moléculas orgânicas que são metabolizadas em acetato e posteriormente a metano, sendo que a parte remanescente é derivado do H_2 e CO_2 pelas bactérias metanogênicas hidrogenotróficas (CHERNICHARO, 1997; SPEECE, 1996). A Figura 3.1 contém um desenho esquemático representando as diferentes etapas em um sistema de tratamento de águas residuárias pelo processo anaeróbio.

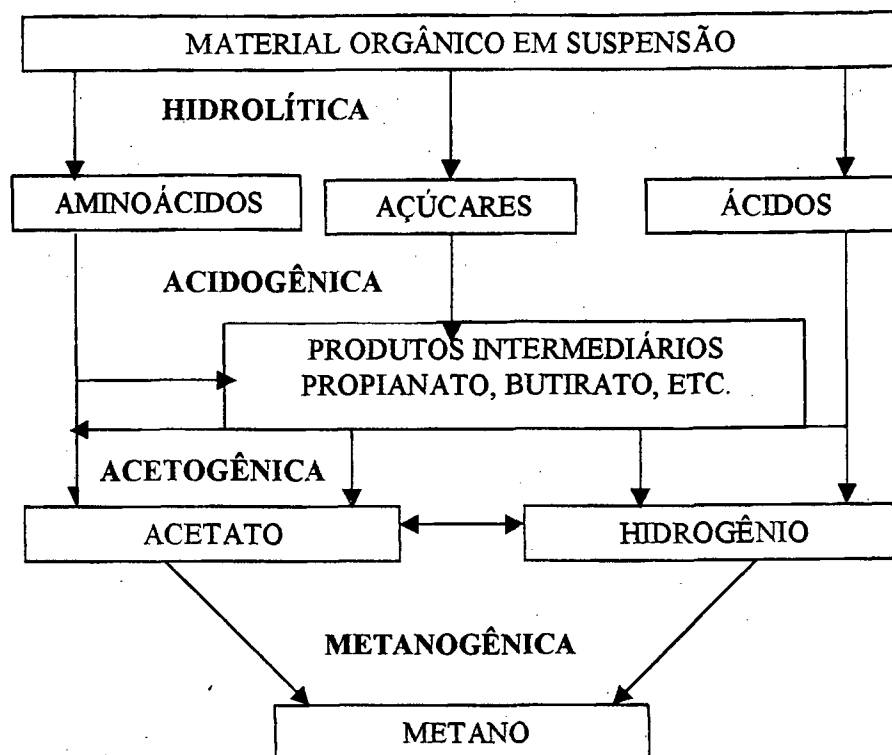


FIGURA 3. 1 Desenho esquemático das etapas do processo anaeróbico (CHERNICHARO, 1997; SPEECE, 1996).

Todo tratamento biológico anaeróbico envolve consórcios de bactérias baseado em reações em série, cuja etapa lenta determinará fator de segurança total do sistema para águas residuárias que são constituídas de material orgânico pouco complexo. A etapa geradora de metano é a limitante, porque a taxa de crescimento das metanogênicas é menor, é nesta etapa que requer uma maior atenção.

A estrutura química do substrato pode ter um impacto adverso ao consórcio total. A etapa metanogênica pode ser inibida pelo acúmulo de ácidos, quando o substrato é de fácil biodegradabilidade como é o caso de açúcares e amidos. A produção excessiva de ácidos consome a alcalinidade do meio, causando uma queda de pH. Já a degradação de compostos complexos, assim como lipídios em temperaturas inferiores a 20 °C, são limitantes para a etapa hidrolítica (SPEECE, 1996).

3.2.1.1 Configuração de reatores de alta taxa

Diversos tipos de reatores anaeróbios de alta taxa são utilizados para o tratamento de esgoto, sendo que esses podem ser classificados em dois grandes grupos, de acordo com o tipo de crescimento de biomassa no sistema; crescimento disperso e crescimento aderido em material suporte. A seguir serão apresentadas algumas características dos tipos de reatores de alta taxa mais relevantes em cada um destes grupos:

A Figura 3.2 apresenta o desenho esquemático de várias destas configurações de reatores de alta taxa.

Reatores de leito Fixo

Denominados também de filtros anaeróbios, caracterizados pela presença de material de empacotamento estacionário, no qual os sólidos biológicos podem aderir. Estes filtros podem ser operados com fluxo ascendente ou descendente, sendo o mais comum de fluxo ascendente, introduzido na base do reator tendo como saída a parte superior do mesmo. A vantagem desses reatores é que permitem baixo tempo de retenção hidráulica, devido à permanência das bactérias por mais tempo no suporte, conferindo maior eficiência no processo de tratamento (METCALF & EDDY, 1991; CHERNICHARO, 1997).

Porém sua maior desvantagem é a formação de caminhos preferenciais devido a colmatação provocada pelo crescimento dos microrganismos exigindo operações de limpeza frequentes (SOARES, 1999).

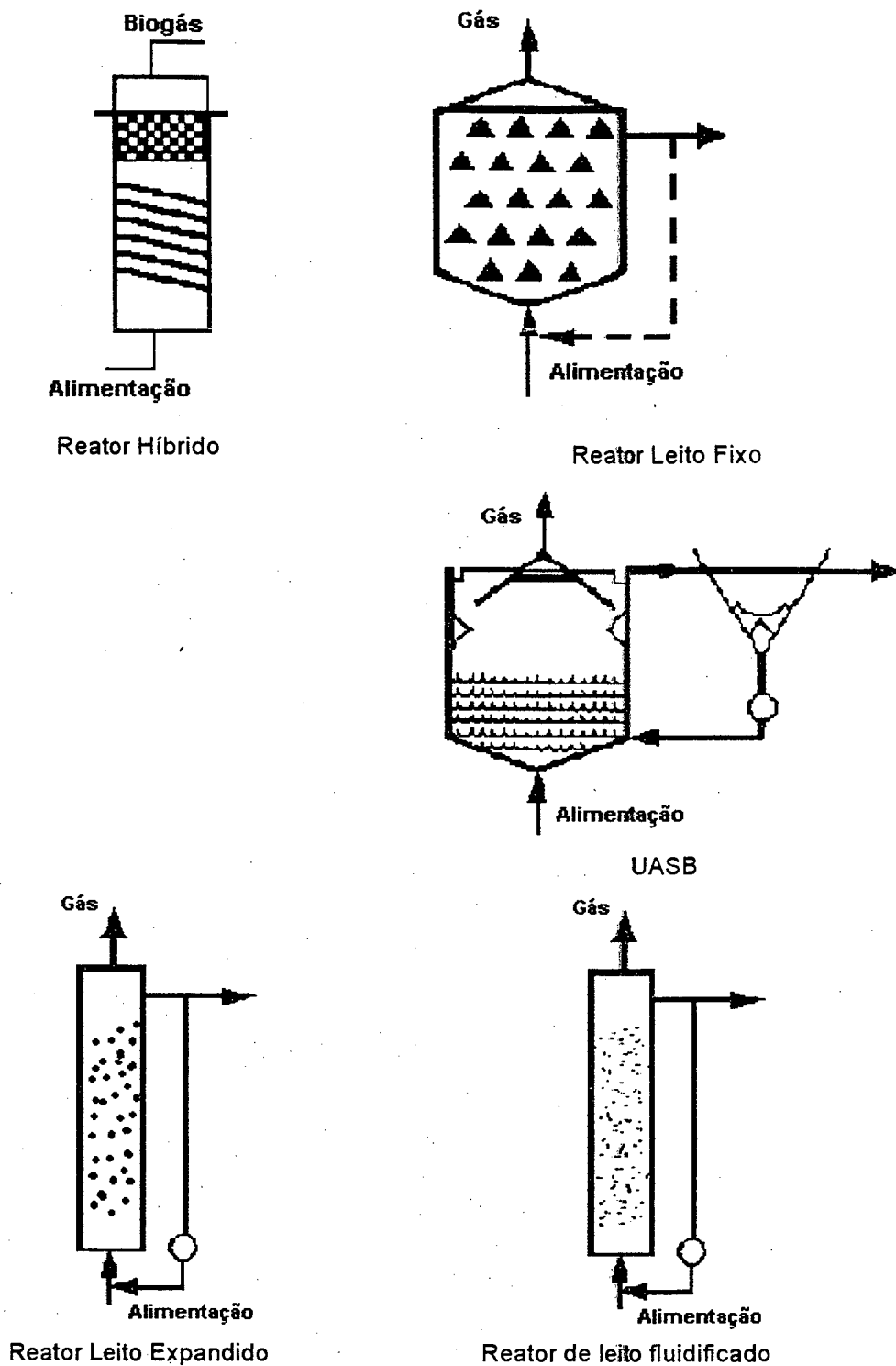


FIGURA 3. 2. Desenho esquemático dos reatores anaeróbios (VAN HANDEEL and LETTINGA, 1994).

Reator anaeróbio de leito expandido

São reatores que possuem em torno de 10% do seu volume preenchido com partículas inertes, de densidade relativamente alta comparando com a água, como por exemplo brita, cascalho, PVC, estas partículas possuem um diâmetro de 0,3 a 3 mm. O biofilme cresce aderido às partículas suportes, que são expandidas pela velocidade ascensional do esgoto. Este sistema de tratamento mostra-se eficiente quando a água residuária a ser tratada possui baixa carga orgânica, na faixa de 150 a 600 mgDQO(dia.L)⁻¹, quando o afluente apresentar elevadas cargas orgânicas poderá apresentar problemas de operação com entupimentos. A eficiência de remoção de DQO é aproximadamente em torno 60 a 70 %, com TRH 30 a 60 minutos (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997).

Reator anaeróbio de leito fluidificado

Os princípios de funcionamento do reator de leito fluidificado são basicamente os mesmos do reator de leito expandido, exceto pelo tamanho das partículas do meio suporte e pelas taxas de expansão. As partículas do suporte são de diâmetro menor de (0,5 a 0,7 mm) garantem uma enorme área superficial de biofilme. As partículas não possuem lugar fixo dentro do reator (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994; CHERNICHARO, 1997).

Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo-UASB

No reator denominado UASB (reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo), o afluente passa através de um leito de lodo denso e de elevada atividade.

O perfil de sólidos varia de muito denso e com partículas granulares de elevada capacidade de sedimentação, próximo ao fundo (leito de lodo), até um lodo mais disperso e leve, próximo ao topo da zona de reação do reator (manta de lodo). Na parte superior há um separador trifásico (sólido-líquido-gás), onde ocorre a remoção de gás produzido, assim como a sedimentação e retorno automático do lodo à câmara de digestão.

Devido à agitação natural provocada pelo próprio fluxo hidráulico ascendente e gases gerados na digestão da matéria orgânica, o reator dispensa qualquer dispositivo adicional de mistura (CHERNICHARO, 1997; SOARES, 1999).

Um dos princípios fundamentais do processo é sua habilidade em desenvolver uma biomassa de elevada atividade. Esta biomassa pode apresentar-se na forma de flocos ou de grânulos (1 a 5 mm) (CHERNICHARO, 1997).

Dados fornecidos por METCALF & EDDY, (1991) referente ao desempenho do reator UASB em tratamento de efluentes industriais apresentou resultados 75 a 80 % de remoção de DQO com uma carga aplicada de 4 kgDQO/m³.dia a 12 kg DQO/m³.dia, com TRH de 4 a 12 horas.

Reator Híbrido

Um reator híbrido é qualquer reator originário da mistura de duas ou mais concepções de reatores. O reator híbrido possui 20 – 30 % de seu volume preenchido com materiais estacionários ou em movimento, como espuma ou anéis de plásticos, com fins de retenção de biomassa, dispostos ao acaso. O tipo de reator híbrido é a combinação de UASB na parte inferior e um filtro anaeróbio na parte superior. O qual aplica-se em particular a situação quando a taxa de lodo granulado é baixa e há uma necessidade de acelerar a partida do reator (TUR and HUANG, 1997 apud SCHRANK, 2000).

Segundo CRAVEIRO (1994), reatores híbridos procuram associar as vantagens do reator (UASB) de fluxo ascendente e manta de lodo ao filtro anaeróbio, diminuindo suas deficiências. SPEECE (1996) revelou que alguns estudos realizados com o reator UASB, apresentaram grânulos não resistentes, eles desintegravam-se no reator, assim grande parte da biomassa era desperdiçada junto com o efluente.

TUR, M. Y and HUANG, J.C. (1997). Treatment of phthalic waste by anaerobic hybrid reactor. **Journal of Environmental Engineering**, v.123, n.11, p. 1093-1099

O reator híbrido através da zona empacotada na parte superior serve como separador gás-sólido-líquido, além de ajudar na retenção do lodo, proporciona uma zona de polimento do efluente, aumentando a estabilidade do processo sob condições de operação transiente CRAVEIRO (1994).

3.2.2 Processo aeróbio

O sistema biológico mais utilizado como processo aeróbio é o conhecido por lodos ativados. No entanto, sua descrição microbiana é bastante semelhante para outros sistemas, como o de biomassa fixa, lagoas aeradas, valos de oxidação, biofiltros aerados submersos e igualmente os leitos fluidizados.

A principal característica no processo de lodos ativados é a formação de aglomerados de microrganismos (flocos) que é importante para separação do lodo formado.

A floculação bacteriana é consequência direta da operação do bioreator, que promove condições de stresse nutricional. A baixa atividade das bactérias favorece a floculação no bioreator, bem como a auto-oxidação das células, o que em certo grau auxilia na diminuição da massa celular (SOARES, 1999)

No processo de lodos ativados participam uma série de microrganismos. Dentre os principais encontram-se: bactérias heterotróficas e quiautotróficas destacando-se as filamentosas, incluindo membros do gênero *Pseudomonas*, *zoogloea*, *Achromobacter*, *Flavobacterium*, *Nocardia*. Outros microrganismos são importantes em lodos ativados como protozoários e rotíferos que contribuem na formação dos flocos microbiológicos. Os primeiros consomem bactérias dispersas não floculadas, os segundos consomem pequenos flocos biológicos não fixos (METCALF & EDDY, 1991). Um exemplo de bactérias autotróficas em lodos ativado é as Nitrificantes. O estudo das mesmas é um dos objetivos deste trabalho onde mais detalhes serão apresentados nos próximos itens.

Lodos Ativados

Esse sistema de tratamento inclui um índice de mecanização superior aos outros sistemas de tratamento, também um maior consumo de energia elétrica.

As unidades integrantes de um sistema de lodos ativados são três: tanque de aeração, tanque de decantação e recirculação de lodo, conforme Figura 3.3.

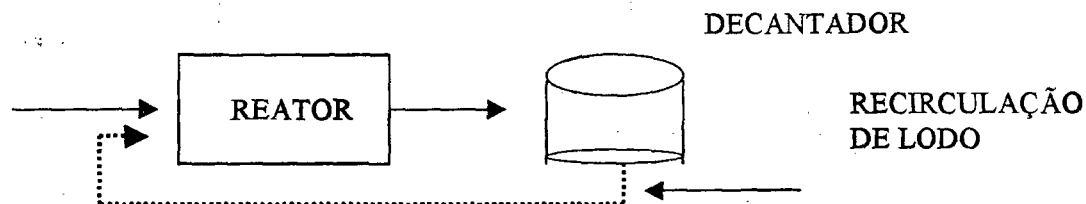


FIGURA 3. 3. Desenho esquemático das unidades de um sistema de lodo ativado

Nos sistemas de lodos ativados, o tempo de retenção hidráulico é baixo, devido a permanência de muito mais tempo dos microrganismos no reator, proporcionado pela recirculação do lodo do decantador para o reator.

No tanque de aeração os microrganismos crescem indefinidamente, antes que atinjam índices excessivos implicando na eficiência do processo, parte do lodo é retirado e posteriormente sofre um tratamento de desidratação, seu destino final poderá ser um aterro sanitário (VON SPERLING, 1997; ECKENFELDER & MUSTERMAN, 1995).

Os lodos ativados são classificados quanto ao tipo de fluxo, e também relacionados à idade do lodo. Quanto ao fluxo: pode ser contínuo ou interminente; quanto à idade do lodo, pode ser classificado em lodos ativados convencionais e de aeração prolongada (VON SPERLING, 1997).

Da mesma forma como descrito para os filtros anaeróbios, utiliza-se neste filtro a biomassa aderida a algum tipo de suporte. No filtro biológico há um contato direto do substrato com o ar atmosférico e os microrganismos se desenvolvem aderidos à superfície do meio suporte, são muito utilizados em processos aeróbios que tem como objetivo a nitrificação (METCALF & EDDY, 1991).

O meio suporte onde os microrganismos aderem forma um biofilme de espessura 0,1 a 0,2 mm. Neste biofilme podem ocorrer vários processos diferentes; na camada interna o processo é anaeróbio devido à falta de O_2 , na camada intermediária localizam-se bactérias facultativas e pode ocorrer o processo anóxico, já na parte externa o processo é totalmente aeróbio. Todas estas etapas estão relacionadas com o mecanismo de transporte de O_2 e substrato no biofilme (SOARES, 1999).

3.3 Transformações bióticas do nitrogênio

O nitrogênio atua como um dos principais fatores limitantes à vida, envolvendo processos primários na dinâmica dos ecossistemas, tanto em ambientes aquáticos como terrestres. Por outro lado, águas que recebem resíduos orgânicos podem conter compostos complexos que, através da oxidação biológica, contribuem para a formação de quantidades relativamente elevadas de nitrato e fosfato como produtos finais. Esses compostos, através do processo de eutrofização transformam um ambiente oligotrófico em eutrófico.

Tem ocorrido um aumento dos estudos das rotas e dos fatores ambientais que afetam as transformações do nitrogênio nos ecossistemas, devido à preocupação em manter um ambiente equilibrado e à necessidade de gerenciar de forma eficiente as fontes naturais do elemento (GIANOTTI, 1994).

As reações mais importantes no ciclo biótico do nitrogênio incluem processos de: fixação, amonificação, nitrificação e desnitrificação, a Figura 3.4 apresenta um desenho esquemático desses processos.

TRANSFORMAÇÕES BIÓTICAS DO NITROGÊNIO

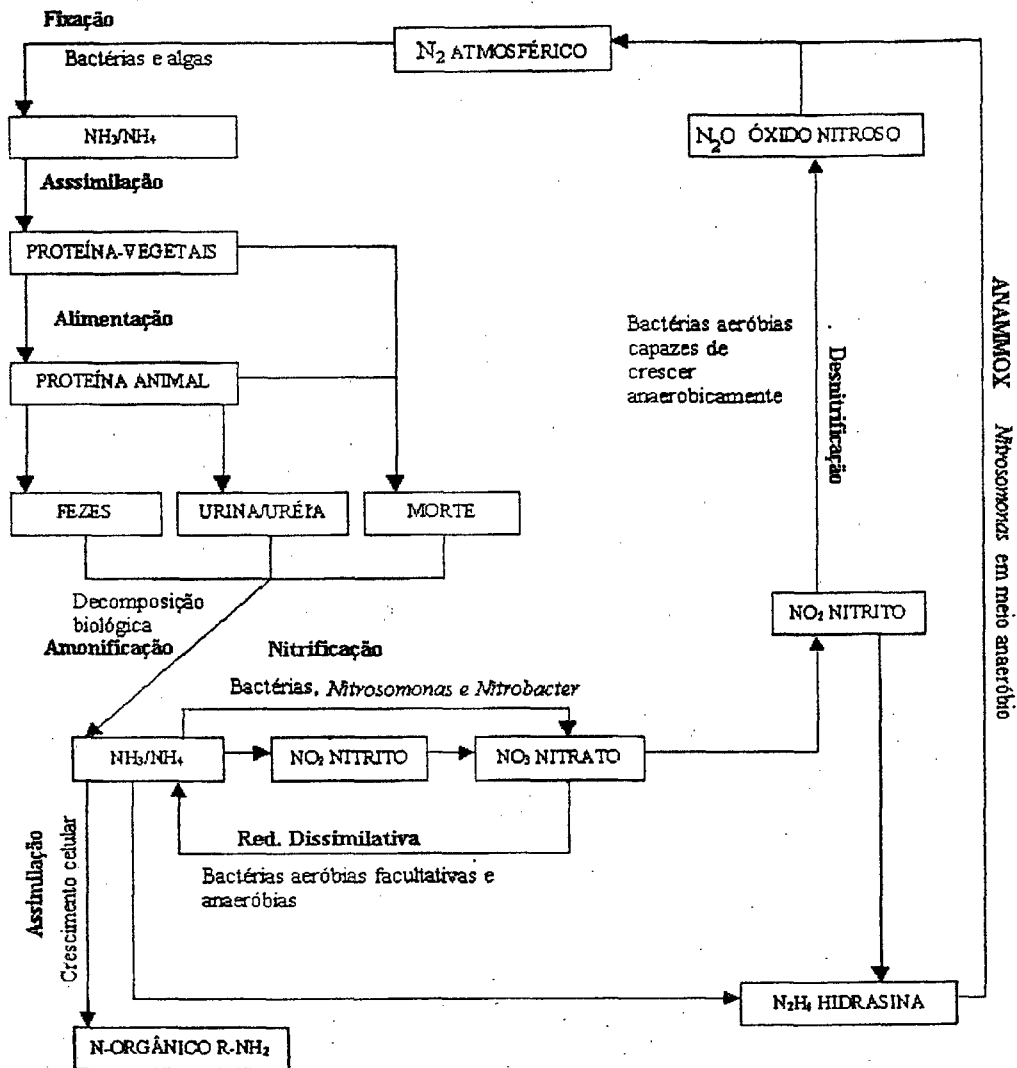


FIGURA 3. 4. Representação esquemática das transformações bióticas na natureza (adaptado de: EPA, 1991; JETTEN *et al*, 1999; TIEDJE, 1988).

São reações de oxidação e redução entre microrganismos, que acontecem em série, com ganho e perda de energia, sendo que a sobrevivência dos mesmos está relacionada com o saldo energético dessas reações metabólicas. O consumo energético nos processos de oxidação e redução é algo relativo, dependendo do potencial redox do microambiente envolvido (EPA, 1991).

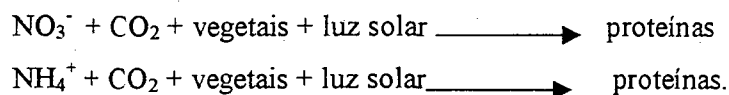
3.3.1 Fixação

O nitrogênio encontra-se no meio ambiente na forma de compostos orgânicos e inorgânicos. Os inorgânicos correspondem: NH_4^+ (amônia), NO_3^- (nitrato), NO_2^- (nitrito), e na forma orgânica: aminoácidos, aminoaçúcares, purinas e pirimidinas. O N_2 disponível na atmosfera (78%) só pode ser utilizado por algumas dezenas de bactérias, habitantes do solo da e água que fixam o N_2 reduzindo-o a $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ que por sua vez é utilizada por outras bactérias, plantas e animais. Estas bactérias têm um papel fundamental no ciclo do nitrogênio (fixação 10^8 toneladas de nitrogênio/ano). Essas reações de fixação do nitrogênio requerem um investimento de energia por parte dos microrganismos.

A $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, quando disponível, é assimilada pelos microrganismos, que a incorporam diretamente a um composto orgânico, o α -ceto-glutarato, reproduzindo o glutamato que desempenha papel fundamental no metabolismo do nitrogênio na célula (CARVALHAL, 1999).

3.3.2 Assimilação pelos vegetais e animais

Os vegetais assimilam o nitrogênio na forma de NO_3^- e NH_4^+ , formando proteínas e outros compostos contendo nitrogênio, conforme esquemas abaixo:



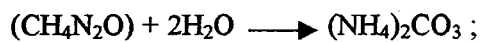
Os animais requerem proteínas dos vegetais ou de outros animais. Estes são incapazes de absorver nitrogênio inorgânico e transformá-lo em orgânico, com exceção de alguns microrganismos específicos como, por exemplo, os presentes em águas residuárias.

3.3.3 Amonificação (Decomposição Biológica)

A transformação microbiológica de nitrogênio orgânico em $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, denomina-se amonificação. O nitrogênio orgânico provém de vegetais e animais em decomposição, das fezes e urina dos animais, que se apresentam fundamentalmente na forma de proteínas e no caso da urina encontra-se principalmente na forma de uréia, conforme esquema abaixo (EPA, 1991).

Proteínas (Nitrogênio orgânico) + microrganismos \longrightarrow NH_3/NH_4

Como por exemplo, a reação catalisada pela enzima urease:



Uréia

urease ,

3.3.4 Nitrificação

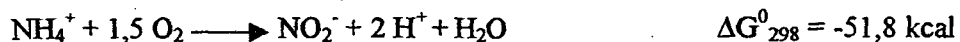
Sob condições aeróbias, o íon amônio é oxidado para NO_2^- e posteriormente a NO_3^- reações estas que ocorrem com liberação de energia. Conseqüentemente, o íon amônia não persiste em ambientes que possuem O_2 dissolvido. Sob condições normais a maior parte do nitrogênio inorgânico dos solos e águas aeradas está na forma de íon NO_3^- .

Os microrganismos participantes do processo são autótrofos quimiossintetizantes, ou seja, microorganismos que utilizam fontes inorgânicas como doadores de elétrons na cadeia respiratória, o gás carbônico é a principal fonte de carbono, e a energia é obtida através da oxidação da amônia.

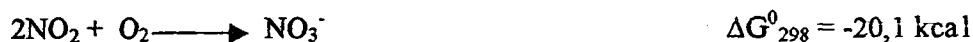
Segundo pesquisa bibliográfica realizada por HAGOPIAN e RILEY (1998), as duas etapas da nitrificação envolvem diferentes microrganismos. Inicialmente ocorre a oxidação de NH_4^+ a NO_2^- pelo gênero *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrosospira* e *Nitrosolobus*, sendo comum em citações bibliográficas mencionarem apenas o grupo *Nitrosomonas* como o principal responsável pelo processo, por serem as mais abundantes. Posteriormente a oxidação do NO_2^- a NO_3^- pelos grupos *Nitrobacter*, *Nitrococcus*, e *Nitrospira*, sendo da mesma forma comum citarem apenas o gênero *Nitrobacter* como principal responsável.

As duas reações a seguir representam o processo de nitrificação com sua respectiva liberação de energia (DELWICHE, 1981 apud GIANOTTI, 1994):

Reação de oxidação da amônia realizada pelas bactérias *Nitrosomonas*



Reação de oxidação realizada pelo grupo *Nitrobacter*



3.3.5 Desnitrificação e Redução Dissimilativa

O nitrato (NO_3^-) em meio aquático é um dos nutrientes responsáveis pela eutrofização. Bactérias que possuem a enzima nitrato e nitrito redutase em condições anaeróbias, utilizam o NO_3^- como aceptor final da cadeia de transporte de elétrons, reduzindo-o a nitrito e posteriormente a N_2 . Este é um processo microbiológico denominado desnitrificação que promove o retorno do nitrogênio para a atmosfera, evitando assim a contaminação dos meios aquáticos (CARVALHAL, 1999).

As bactérias do meio ambiente que realizam a desnitrificação são aeróbias facultativas das espécies do gênero *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Lactobacillus*, *Micrococcus*, *Proteus*, e *Spirillum*, e escassas bactérias estritamente anaeróbias, tem essa capacidade desnitrificante.

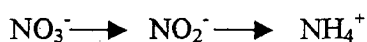
DELWICHE, CC. (1981). The nitrogen cycle and nitrous oxide. In: DELWICHE, C.C New York: John Wiley & Sons, Denitrification, Nitrification, and atmospheric Nitrous Oxide 1981. p. 1 - 1

A desnitrificação pode ser classificada em heterótrofa ou autótrofa, sendo que, a primeira acontece quando o doador de elétrons é a matéria orgânica e a segunda quando for um composto inorgânico (Ex. Amônia, S⁰). Apesar da desnitrificação ocorrer em meio anaeróbico, são as bactérias aeróbias facultativas que realizam a desnitrificação, sendo que isso só ocorre quando o gás oxigênio torna-se limitante. Este processo dá-se pela redução de nitrato a nitrogênio gasoso, ocorrendo em várias etapas, envolvendo primeiramente a redução do nitrato a nitrito, posteriormente o nitrito é convertido a óxido nítrico, e os produtos finais podem ser N₂O ou N₂ (TORRES, 1998).



Neste processo, os microrganismos oxidam um substrato (fonte de energia), onde os elétrons são transferidos para o nitrato, que atua como receptor final de elétrons na cadeia respiratória. Para que aconteça a desnitrificação, precisa-se de um substrato oxidável e uma concentração de nitrato adequada.

Além da desnitrificação em ambientes anaeróbios, o nitrato também é reduzido a amônio por um processo denominado “Redução Disssimilativa de nitrato” (ABREU, 1994).



A desnitrificação e a redução dissimilativa competem pelos íons NO₃⁻, em processo de anaerobiose, a desnitrificação predomina quando a razão entre substrato oxidável e aceptor de elétrons é baixa como, por exemplo, em ambientes limitados por carbono, enquanto que o oposto favorece a redução dissimilatória (AKUNNA, 1995).

3.3.6 Processo ANNAMOX (Oxidação anaeróbica de amônia)

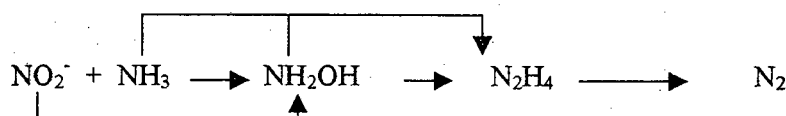
Na ausência de Oxigênio e matéria orgânica as bactérias nitrificantes autótrofas *Nitrosomonas neutrophila* e *Nitrosomonas europaea* induzem a desnitrificação. Elas utilizam o íon NH₄⁺ como doador de elétrons e o NO₂⁻ como receptor de elétrons, (JETTEN *et al.* 1999).

Segundo BRODA (1976), é energeticamente favorável à oxidação da amônia tendo o íon nitrito como aceptor de elétron, em bactérias quimioautotróficas. O mesmo autor considera o processo ANAMMOX uma variante da desnitrificação. A equação abaixo apresenta a reação envolvida e a energia liberada pela mesma.



Estudos realizados por JETTEN et al. (1999) sugerem o seguinte mecanismo de reações metabólicas no processo: a amônia (NH_3) reage com o nitrito produzindo Hidroxilamina (NH_2OH), que atua como receptora de elétrons na oxidação da amônia, sendo convertida em hidrazina (N_2H_4), que finalmente é oxidada a nitrogênio gasoso.

Exemplo:

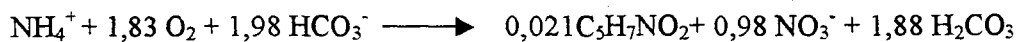


A seguir serão apresentados mais detalhadamente os processos de nitrificação e desnitrificação por serem objeto de estudo deste trabalho.

3.4 Processo de nitrificação

Conforme já mencionado a nitrificação é um processo que ocorre em sistemas aeróbios, realizados principalmente por dois grupos de microrganismos autótrofos, *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* transformando a amônia em nitrato. Para obter maior eficiência no processo de nitrificação é preciso considerar os principais fatores que afetam o processo, tais como: as diferentes taxas de crescimento cinético das populações dinâmicas no meio, competição por substrato entre estas populações, as relações estequiométricas dos nutrientes presentes, inibição causada pelo substrato e outros compostos, pH, alcalinidade, oxigênio dissolvido e temperatura.

A equação abaixo representa a reação global da oxidação da amônia e síntese de material celular (EPA, 1991).



A nitrificação é um processo que consome oxigênio e alcalinidade, e uma parte do nitrogênio é direcionada a biossíntese celular, como pode ser observado.

Segundo cálculos estequiométricos cada 1 g de NH_4^+ oxidada a NO_3^- , requer:

- 4,33 g de O_2 para oxidação.
- 7,15 g de alcalinidade são consumidos
- 0,15 g de novas células são formadas
- 0,08 g de carbono inorgânico são consumidos

A seguir são apresentadas considerações sobre os fatores que afetam este processo.

3.4.1 Cinética da nitrificação

A descrição matemática da cinética de nitrificação é baseada na oxidação da amônia a nitrito pelas *Nitrosomonas*, devido sua velocidade de crescimento ser menor em comparação com as *Nitrobacter*, a amônia é o substrato das nitrosomonas, assim como nitrito é o substrato das *Nitrobacter*, as equações cinéticas referenciam-se a amônia como o substrato limitante a nitrificação.

A expressão cinética é formulada com a soma de efeitos limitantes do meio; concentração de amônia, temperatura, pH e concentração de oxigênio dissolvido, esses fatores podem ser representados pela equação de Monod, conforme representação abaixo referente à concentração de amônia e de Oxigênio (EPA, 1991).

$$\mu_D = \mu_{D_{\max}} \cdot [\text{NH}_4 / (\text{K}_{\text{NH}_4} + \text{NH}_4)] \cdot [\text{O}_2 / (\text{K}_{\text{O}_2} + \text{O}_2)]$$

μ_D = Velocidade Crescimento das *Nitrosomonas* (dia^{-1})

$\mu_{D_{\max}}$ = Velocidade crescimento máximo das *Nitrosomonas* (dia^{-1})

NH_4 = Concentração amônia limitante ao crescimento (mg.L^{-1}).

O_2 = Concentração de oxigênio limitante ao crescimento (mg.L^{-1}).

$\text{K}_{\text{NH}_4}, \text{K}_{\text{O}_2}$ = Constantes de saturação da amônia e do oxigênio (mg.L^{-1})

A Tabela 3.1 apresenta velocidades de crescimento dos dois grupos em conjunto em relação à temperatura (EPA, 1991).

TABELA 3. 1. Velocidade de crescimento máximo das nitrificantes em lodos ativados (adaptado de EPA, 1991).

Temperatura °C	12	16	20	21	23	25
<i>Nitrosomonas</i> μ_{\max} dia ⁻¹	0,4	0,57	0,71	0,85	1,08	0,17
<i>Nitrobacter</i> μ_{\max} dia ⁻¹					1,44	

3.4.2 Alcalinidade

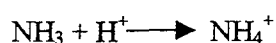
A alcalinidade é um dos fatores de fundamental importância para o processo uma vez que será a fonte de carbono para o crescimento dos microrganismos. O consumo teórico de alcalinidade é de 7,15 g para cada 1g NH₄-N oxidada. As concentrações destas espécies no meio serão governadas pelo equilíbrio carbônico que poderá ser alterado em função da decomposição do ácido carbônico em CO₂ e H₂O.

Normalmente o consumo de álcali é um dos grandes entraves na aplicação de sistemas de alta eficiência para remoção de nitrogênio em efluentes industriais (EPA 1991).

3.4.3 pH (Concentração Hidrogeniônica)

As bactérias nitrificantes são altamente sensíveis a mudanças de pH. Os dois grandes grupos nitrificantes, *Nitrobacter* e *Nitrosomonas* possuem diferentes pH ótimo de crescimento. Em um processo microbiológico envolvendo diferentes gêneros de bactérias, o pH ótimo será o que não é considerado limitante para nem uma das espécies. Segundo dados da literatura (EPA, 1991), o pH ótimo encontra-se entre 7 e 8 para este processo.

A amônia livre (NH₃) em meio aquoso é tóxica para os microrganismos. A equação abaixo apresenta o equilíbrio com o íon amônio (NH₄⁺).



Em pH elevado há um deslocamento do equilíbrio químico na formação de NH_3 . Segundo VON SPERLING (1997), em pH menor que 8, toda a amônia está na forma de NH_4^+ , em pH 9,5 50% estará na forma livre e 50% na forma de íon amônio, em pH maior que 11, praticamente toda amônia estará na forma livre.

Na pesquisa bibliográfica realizada por HAGOPIAN and RILEY (1998), relata-se incapacidade do gênero *Nitrosomonas europaea* em controlar seu pH interno, quando no externo há grande variação. Segundo diversos autores o pH ótimo para a nitrificação é 7,8. Os valores ótimos de pH encontram-se entre 7 e 9, segundo AKUNNA (1993).

A Figura 3.5 apresenta um gráfico das velocidades máximas de crescimento das bactérias nitrificantes em função do pH encontrado na literatura.

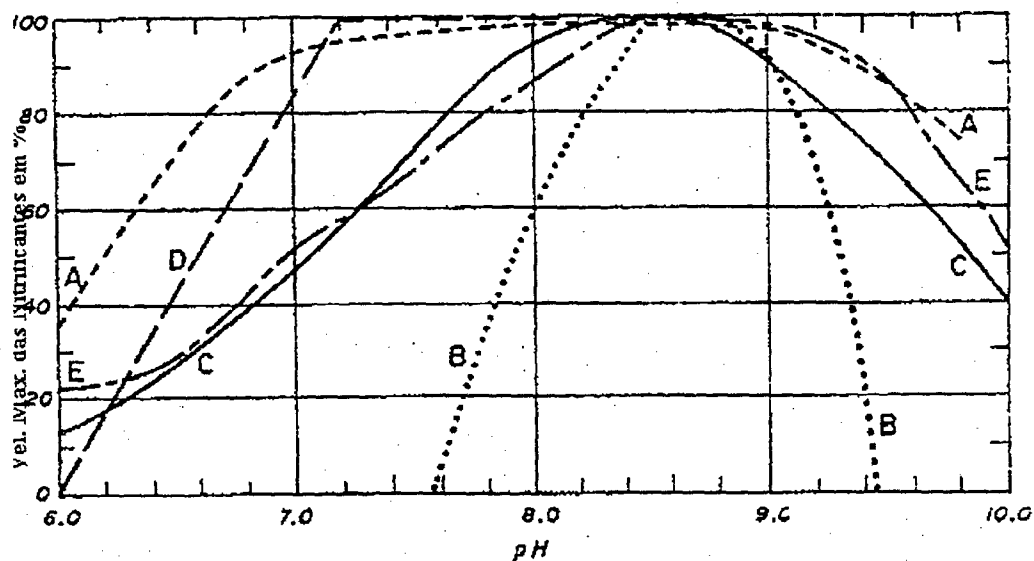


FIGURA 3. 5. Velocidade máxima de crescimento das bactérias nitrificantes em função do pH (EPA,1991).

EXPERIMENTO	MEIO	REFERENCIA
A	<i>Nitrosomonas</i> – cultura pura	ENGLE and ALEXANDRE, (1958)
B	<i>Nitrosomonas</i> – cultura pura	MYERHOF, (1973)
C	Lodo ativado 20 °C	SAWYER, <i>et al</i> , (1973)
D	Lodo ativado	DOWNING, <i>et al</i> . (1973)
E	Reator com leito fixo a 22 °C	HUANG & HOPSON (1954)

O experimento A e B referente Figura 5, há uma diferença considerável referente a faixa de pH considerado ótima para a velocidade de crescimento das *Nitrosomonas*, o experimento B confere com os experimentos dos autores, conforme citação anterior AKUNNA (1993). Independente do meio de cultura a faixa de pH ótimo para o crescimento dos microrganismos nitrificantes, segundo autores dos experimentos A, B, C, D, E é em torno de 8,5.

3.4.4 Relação entre carbono e nitrogênio

Como na quase totalidade dos casos de tratamento de águas residuárias domésticas ou industriais, na composição química das mesmas, há a presença concomitante de nitrogênio amoniacal e matéria orgânica carbonácea. Deve-se avaliar o efeito que isto provoca na distribuição dos microrganismos presentes no meio, com relação à disponibilidade de seus substratos específicos.

ENGEL, M. S. and ALEXANDRE M. (1958). Growth and Metabolism of *Nitrosomonas europaea*. **Journal Bacteriology**, 76, p. 217-222.

MEYERHOF O. (1917). Untersuchungen uber den Atmungsvorgang Nitrifizierenden Bakterien. **Pflugers Archges Physiol.** N° 166, p. 240-280.

SAWYER C. N.; WILD, H.E. Jr. and McMAHON, (1973). Nitrification and Denitrification Facilities, Wastewater Treatment. **Prepared for the EPA Technoly Transfer Program.**

DOWNING, A. L. and KNOWLES G., (1966). **Population Dynamics in Biological Treatment Plants Presented at the 3 rd Conference of the IAWPR, Munich.**

HUANG C. S. (1974). Temperature and pH Effect on the Biological Nitrification Process. **New York Water Pollution Control Association.**

Segundo ABREU (1994), as bactérias nitrificantes autótrofas apresentam uma baixa velocidade de crescimento o μ_{\max} encontrado para as nitrificantes foi 0,006-0,35 h⁻¹ em experimentos com misturas de cultura com bactérias heterotróficas utilizando a glicose como substrato o μ_{\max} encontrado foi em torno de 0,18-0,38 h⁻¹. Do ponto de vista de tratamento de efluentes para remoção de compostos inorgânicos de nitrogênio, o baixo crescimento representa apenas uma vantagem, que é a baixa produção de lodo.

Mas no que se refere à disputa de nutrientes e oxigênio dissolvido, a baixa velocidade de crescimento neste aspecto é desfavorável. As bactérias heterotróficas aeróbias presentes no mesmo meio apresentam taxa de crescimento bem maior que as autótrofas, consumindo os nutrientes e oxigênio dissolvido, além de dificultar o transporte de O₂.

O destino da amônia depende da relação C/N presentes no meio. As baixas razões C/N inibem o crescimento das bactérias heterotróficas, limitadas pela falta de carbono. Altas razões de C/N inibem as nitrificantes, quando o meio contiver carbono em excesso há um grande crescimento das heterotróficas e consumo de amônia.

É importante ressaltar os estudos experimentais realizados por OKABE *et al.* (1995), utilizando reatores do tipo biodisco parcialmente submerso em um tanque, com rotação mecânica, caracterizando reator de mistura completa de fluxo contínuo. Analisou-se a eficiência das bactérias nitrificantes em diferentes razões de C/N em período de partida dos reatores. Todos os reatores eram alimentados com 20 mg.L⁻¹ de NH₄⁺, mudava-se a concentração de DQO. Com o lodo aclimatado as razões testadas de 0; 0,25; 1; 1,5. Os melhores resultados obtidos foram quando a razão foi “0” e “0,25”, sendo que o reator de razão “0,25” foi melhor. O reator de razão “0,25” estabilizou-se a partir do décimo dia e não se observou o acúmulo de NO₂⁻, em compensação o reator de razão “1,5” somente estabilizou-se razoavelmente a partir do trigésimo dia, e com baixa eficiência. Um dos fatores observados é que nos reatores que demoraram a se estabilizar, e não obtiveram uma ótima eficiência ocorreu um acúmulo de NO₂⁻. Segundo o autor uma carga maior de DQO proporcionou um crescimento das heterotróficas limitando o crescimento das nitrificantes.

3.4.5 Concentração de gás oxigênio

Segundo dados recomendados por METCALF & EDDY, (1991) a concentração mínima O_2 requerida para a nitrificação é de 2 mg.L^{-1} , sendo que abaixo deste valor já compromete o crescimento dos microrganismos. Segundo a pesquisa bibliográfica que consta no EPA (1991), em sistemas exclusivamente nitrificantes, operados a baixas concentrações de oxigênio dissolvidos ($0,5 \text{ mg/L}$), há um acúmulo de nitrito e um aumento da taxa de crescimento das *nitrosomonas*, enquanto que as *nitrobacter* apresentam uma maior sensibilidade a baixas concentrações de O_2 . Estudos em planta piloto utilizando 2 mg.L^{-1} de O_2 somente obteve-se 40% da nitrificação e aumentou para 80% quando a concentração de O_2 foi aumentada para 4 mg.L^{-1} .

3.4.6 Temperatura

As nitrificantes são muito sensíveis a mudança de temperatura, em baixas temperaturas (10°C), em sistemas de lodos ativados requerem longos TRH para ocorrer a nitrificação, por estas razões é separado a nitrificação do processo de oxidação carbonácea (EPA 1991).

A temperatura ótima para a nitrificação encontra-se ente 25 a 26°C (BARNES & BLISS, 1993 apud VAN SPERLING, 1997).

A taxa de crescimento máxima dos organismos nitrificantes (μ_{\max}) é significativamente afetada pela temperatura. Um dos fatores investigados referem-se a comparação do μ_{\max} em crescimentos suspensos e em crescimentos de leito fixo, a temperaturas inferiores a 15°C , em crescimento fixo o efeito de baixas temperaturas é menor (EPA, 1991).

3.4.7 Efeito inibitório do substrato e de outros compostos

A matéria orgânica é indiretamente inibitória, pois causa depleção de O_2 pelas heterótrofas, como mencionado anteriormente.

BARNES, D, BLISS, P. J. (1983). Biological control of nitrogen in wastewater Treatment. **E & E. N. Spon, London**. P.146

Além da matéria orgânica, a amônia é um inibidor de grande importância neste sistema, segundo ECKENFELDER, e MUSTERMAN, (1995), quando o sistema é inibido pela amônia NH_3 observa-se um aumento na concentração do íon NO_2^- , devido ao fato das *Nitrobacter* apresentar uma sensibilidade maior a NH_3 .

SHEINTUCH *et al* (1994), realizaram um estudo de estimação de parâmetros cinéticos, referente a inibição do processo de nitrificação pela amônia, tendo como base experimental um reator de lodo ativado de 5 L. Suas variáveis foram carga de amônia aplicada, quantidade de biomassa, e velocidade de diluição nas condições iniciais, obtiveram as seguintes conclusões: a amônia inibe a nitrificação; a inibição acontece quando em reatores, mesmo tendo um lodo aclimatado e com uma grande quantidade de biomassa; quando dada a partida com elevadas cargas de amônia e alta velocidade de diluição, observa-se nestas condições um acúmulo de NO_2^- e baixa concentração de NO_3^- . É sugerido que a partida no reator seja dada com baixas concentrações de amônia e baixas taxas de diluição. As características do experimento que obteve maior conversão de NO_3^- e baixo acúmulo de NO_2^- foram: velocidade de diluição $0,05\text{-}0,1\text{ h}^{-1}$, concentração de biomassa em torno de 300 a 2000 mg.L^{-1} e concentração de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ na alimentação de 100- 300 mg.L^{-1} .

Certos metais e compostos orgânicos tóxicos inibem a nitrificação, sendo tolerado 10 a 20 mg/l de metais pesados (Cobre, Zinco, Mercúrio, Níquel e Cromo), e em pH baixos pode ocorrer precipitação desses sais, principalmente no decantador (EPA, 1991).

As *Nitrosomonas* são mais sensíveis a concentração de compostos tóxicos como: cianeto, tiaminas, fenol e metais citados acima.

3.5 Processo de desnitrificação

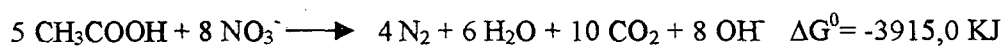
Os autores comumente citam que a desnitrificação ocorre em ambiente anóxico. Subtende-se que ambiente anóxico é quando o oxigênio torna-se limitante, e outros compostos inorgânicos atuam como receptores de elétrons (NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_2), e a matéria orgânica atua como doadora de elétrons. As rotas metabólicas do nitrogênio são dependentes da variação da concentração da matéria carbonácea, amônia, nitrato e nitrito.

As equações estequiométricas para a desnitrificação heterotrófica diferem para cada substância doadora de elétrons, assim como, a velocidade e a quantidade de energia liberada. AESOY *et al.* (1996), testaram ácido acético e etanol em um reator de leito fixo

como fonte de carbono para as denitrificantes; a taxa máxima de desnitrificação encontrada utilizando o etanol foi 2,5 Kg $\text{NO}_3^- \text{-N/m}^3 \cdot \text{d}$, e quanto ao ácido acético foi mais lenta ficando em torno de 2KgN.O₃⁻-N/m³.d.

AKUNNA (1995), em sua pesquisa bibliográfica cita um experimento realizado em um reator onde ocorriam duas zonas diferentes; anaeróbia e anóxica. Foram testados dois substratos: metanol e glicose. Obtiveram o melhor resultado com metanol, onde ocorreu total desnitrificação e produção de gás metano, com uma razão de 2,65 g de metanol/g $\text{NO}_3^- \text{-N}$. Com a glicose utilizaram uma razão de 10 g glicose/ $\text{NO}_3^- \text{-N}$ e obtiveram uma eficiência de 80 % na desnitrificação. Vários autores citam o metanol como melhor substrato orgânico, por que o mesmo não serve como substrato para a fermentação no processo anaeróbio, sobrando assim mais carbono para a desnitrificação e metanogênese. Utilizando razões mais baixas consegue-se melhor rendimento nas reações de desnitrificação.

A equação a seguir representa estequiometria para o ácido acético e a energia liberada:



3.5.1 Cinética da Desnitrificação

Os fatores que interferem na cinética do crescimento dos microrganismos e na remoção de nitrato, são: concentração de carbono, concentração de nitrato, temperatura e pH.

A expressão cinética incorpora todos esses fatores apresentados

Novamente a equação de Monod pode ser utilizada para expressar a influência da concentração do nitrato na velocidade de crescimento das bactérias desnitrificantes

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \text{NO}_3^- / (K_s + \text{NO}_3^-)$$

A velocidade de desnitrificação está relacionada com a velocidade de crescimento dos microrganismos, esta relação pode ser representada pela equação abaixo.

$$qS = \mu_s/Y_s$$

qS = Velocidade de remoção de nitrato, g NO_3^- -N rem./g VSS/dia

Y_s = Coeficiente de conversão total VSS cresc/g NO_3^- -N remov.

A Tabela 3.2 apresenta alguns valores de qS em relação à temperatura.

TABELA 3. 2. Velocidades de Desnitrificação utilizando o metanol como fonte de carbono

Descrição dos Processos	$qS = \text{dia}^{-1}$ Velocidade de remoção de nitrato	Temperatura $^{\circ}\text{C}$
Crescimento suspenso, fluxo	0,131	10
contínuo, reciclo de sólidos.	0,347	20
Crescimento suspenso, em	0,24	5
batelada	3,8	27
Crescimento suspenso, reciclo de sólidos, contínuo, aeração e estabilização	0,3	19 a 20

Fonte: Adaptação (EPA, 1991).

O valor da constante de saturação K_s é muito baixo, em sistema de crescimento suspenso é em torno de $0,08 \text{ mg.L}^{-1} \text{ NO}_3^-$ -N a 20°C , e em sistema de crescimento fixo o valor de K_s é em torno de $0,06 \text{ mg.L}^{-1} \text{ NO}_3^-$ a 25°C .

3.5.2 Relação carbono, NO_3^- , NO_2^- e NH_4^+

A relação entre a presença de substratos em processos anaeróbios é de extrema importância, regulando não só a população de microrganismos predominante, mas também a rota metabólica dos compostos no meio. A seguir são feitas algumas destas considerações. AESOY e seus colaboradores (1996) consideram que o carbono orgânico pode ser fator limitante para a desnitrificação em sedimentos ou em água sob condições de anoxia. Os mesmos desenvolveram estudos comparando a velocidade de crescimento dos microrganismos desnitrificantes, utilizando como fonte de carbono ácido acético e etanol, em um reator de leito fixo, obtiveram os seguintes resultados: a velocidade máxima de

desnitrificação utilizando o etanol foi 2,5 Kg NO_3^- -N/m³.d, quanto a utilização do ácido acético foi mais lenta ficando em torno de 2 Kg. NO_3^- -N/m³.d. Dados estequiométricos fornecidos por ECKENFELDER & MUSTERMAN (1995), apresentam que a desnitrificação em um processo comum consome aproximadamente 3,7 g de DQO/g NO_3^- -N.

Em experimentos realizados com o reator SBR (seqüenciais: anaeróbio-aeróbio-anóxico), a uma razão C/N de 3,4 gDQO/g-N, utilizando ácido acético como fonte de Carbono obteve-se uma eficiência na desnitrificação de 90% (BITTON, 1994).

BORZACCONI *et al.* (1998) realizou estudos com reator UASB em condições anóxicas, com diferentes razões de NO_3^- -N e DQO obteve-se 30 a 60% de desnitrificação quando utilizou razão 6,0 gDQO/g NO_3^- -N com uma carga de 100 mg NO_3^- -N/L.dia, quando aumentou a razão de DQO/ NO_3^- -N para 12 obteve uma eficiência na desnitrificação em torno 90%.

O nitrato é preferencialmente reduzido a amônia através da redução dissimilativa, quando a concentração de compostos orgânicos e aceptores de elétrons (NO_3^-) é alta, caso contrário, a desnitrificação é favorecida (McELDONEY, 1993).

Havendo deficiência de matéria orgânica e amônia, com excesso de nitrato, em condições anaeróbias, há formação de N_2O como produto final na desnitrificação. Experimentos realizados por CERVANTES *et al.* (1998), utilizando um reator UASB, em condições anaeróbias com uma razão de 1,27 gC/ g NO_3^- -N 1 aplicando uma carga de 2500 mg NO_3^- -N/l.d, observaram a formação de 254 mg/l.d de N_2O -N. A partir destes resultados foi mantido constante a relação C/ NO_3^- -N em 1,27 e adicionado amônia em três ensaios com diferentes concentrações (25 250 e 500). No primeiro ensaio não se observou mais a formação de N_2O , aumentou a concentração de N_2 , a capacidade desnitrificante foi maior que 100% (superior a concentração de nitrato no meio) a concentração de amônia diminuiu, parte da amônia passou a N_2 pelo processo e a DQO aumentou. Segundo o autor, ocorreu o processo ANNAMOX, (a amônia agiu como doadora de elétrons, mecanismo autótrofo) em conjunto com desnitrificação heterotrófica. Na ausência de compostos doadores de elétrons há formação de N_2O , que não é desejável por ser considerado um gás poluente.

3.5.3 Alcalinidade

O processo desnitrificante é o oposto da nitrificação, produzindo alcalinidade. Nos processos de remoção de nutrientes este aspecto é positivo, pois através da nitrificação e desnitrificação, um produz alcalinidade suprimindo totalmente ou parcialmente a necessidade do outro.

Estequiometricamente para cada 1 mg de NO_3N que sofre redução a N_2 é produzido 3,57 mg alcalinidade na forma de CaCO_3 . Em um experimento em processo com crescimento fixo foi detectada uma alcalinidade de 2,95 mg de CaCO_3 por mg de nitrogênio reduzido (ECKENFELDER & MUSTERMAN, 1995).

3.5.4 Temperatura

A temperatura interfere tanto no crescimento dos microrganismos como a remoção de nitrato.

A desnitrificação pode ocorrer entre temperatura de 0 – 50 °C, sendo sua faixa ótima entre 35 e 50 °C. O processo também ocorre em baixas temperaturas (5 – 10 °C), mas a velocidade é baixa (BITTON, 1994).

ECKENFELDER & MUSTERMAN (1995) apresentam a influência da temperatura na velocidade de desnitrificação em regime contínuo e batelada; A velocidade máxima foi obtida em fluxo contínuo a 28 a 29 °C. A Tabela 3.2 apresentada no item 3.5.1. mostra influência da temperatura na velocidade de remoção de nitrato.

3.5.5 pH (Potencial Hidrogeniônico)

A desnitrificação heterótrofa é geralmente ótima na faixa de pH entre 7 e 8. Com pH baixo ocorre a formação de N_2O (SVENSSON & SODERLUND, 1976). Dados da literatura indicam que a desnitrificação ocorre na faixa de 7 e 8,5, (BITTON, 1994).

THOMSEN *et al.* (1994) estudou o efeito do pH em relação aos aceptores de elétrons (NO_3^- , NO_2^- , N_2O) e a formação destes, no cultivo de *Paracoccus Denitricans* em suspensão. As análises foram realizadas em espectrometria de massa. Em pH 5,5 observou-se a seguinte ordem de formação: $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$, e em pH 8,5 o nitrato foi convertido diretamente a N_2 .

GLASS *et al.* (1997) estudou o efeito do pH na desnitrificação, utilizando grandes concentração de NO_3^- (2700 mg/L). Os experimentos foram realizados em reatores SBR (reatores sequenciais em regime de batelada). Na faixa de pH 6,5 a 7 a desnitrificação foi totalmente inibida. Em pH 7, 8, 8,5 e 9, 0, com lodo aclimatado, a desnitrificação não foi inibida, e em 9 horas todo o nitrato foi desnitrificado ocorrendo acúmulo do nitrito. Com o aumento do pH observou-se também um aumento na velocidade de redução do nitrito, em proporções que variavam entre 33% em pH 8 e 63% em pH 9. Conclui-se que o nitrito é inibitório na desnitrificação em pH mais baixos.

3.5.6 Inibição

A desnitrificação pode ser inibida por outras substâncias além do oxigênio, tais como acetileno e sulfeto que inibem a redução de N_2O a N_2 . Mesmo o nitrato atua como um inibidor dos estágios finais das sequências de reduções da desnitrificação. Sulfato e sulfetos também são inibitórios, sendo que a presença de sulfeto diminui a taxa de desnitrificação e estimula a redução de nitrato a amônio. Metais pesados apresentam efeitos tóxicos em concentrações de 25 a 200 mg/l. A presença de cloretos não é inibitória a desnitrificação (McELDONEY *et al.* 1993).

TORRES *et al.* (1998), confirma a inibição da enzima redutase que transforma N_2O a N_2 na desnitrificação pelo S^{2-} (sulfeto), o efeito inibitório ocorre em concentrações maiores que 0,2 mM de S^{2-} .

Em uma revisão sobre o assunto realizado por GLASS *et al.* (1997), verificou-se que a inibição na desnitrificação por nitritos em lodos ativados depende do pH e da concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV). Para concentrações de 20 a 25 mg/L $\text{NO}_2\text{-N}$ em pH 7 - 8, uma completa desnitrificação foi alcançada numa concentração de 500 a 1000 mg/L SSV. É notável a inibição por nitrito ocasionando o abaixamento do pH, quando a concentração de SSV é baixa, entre 100 e 150 mg.L⁻¹. Operando em um pH 7,5 ocorre um pequeno aumento na concentração de nitrito, resultando um significativo decréscimo na desnitrificação. Alguns investigadores têm sugerido que em vez da concentração de NO_2 ser inibitório é o HNO_2 (ácido nitroso) não dissociado que é a causa da inibição nas bactérias desnitrificantes, comparando resultados de muitos investigadores conclui-se que a toxicidade nitrito depende de valores de pH e em consequência da concentração de $\text{HNO}_2\text{-N}$, considerando limiar 0,04 mg.L⁻¹. Para efeitos práticos HNO_2 é

considerado um ácido fraco, sua constante de dissociação, K_a é $6,76 \times 10^{-4}$ ($pK_a=3,17$) a 25°C , em pH 7 apenas 0,01% deste ácido está ionizado. GLASS *et al.* (1997) em experimentos realizados com diferentes concentrações de $\text{NO}_2^- - \text{N}$ e variando valores de pH concluíram que ocorreu significativa inibição na desnitrificação em pH 7 quando a concentração era $250 \text{ mgNO}_2^- - \text{N.L}^{-1}$ e em $30 \text{ mgNO}_2^- - \text{N.L}^{-1}$ em pH 6.

O oxigênio em algumas espécies automaticamente interrompe a desnitrificação na sua presença, o NO_3^- só atua como aceptor final de elétrons na ausência de oxigênio. O oxigênio afeta tanto a atividade como a síntese de enzimas desnitrificantes (GIANOTTI, 1994)

3.6 Processos utilizando nitrificação/desnitrificação na remoção de nitrogênio

Como visto anteriormente a remoção de nitrogênio através do processo de nitrificação e desnitrificação ocorre em duas etapas: uma envolvendo microrganismos aeróbios autótrofos, para a nitrificação, e outro envolvendo microrganismos aeróbios facultativos heterótrofos em anaerobiose para a desnitrificação.

A princípio estes processos poderiam ser realizados em qualquer um dos tipos de reatores aeróbios e anaeróbios aplicados para remoção de matéria orgânica carbonácea apresentados anteriormente. No entanto os processos tradicionalmente utilizados na nitrificação/desnitrificação vêm sofrendo variações do processo de lodos ativados, com adaptações de recirculação de lodo biológico e efluente dos reatores, de tal forma que o processo seja otimizado. Este sistema vem sendo aplicado com sucesso para tratamento de águas residuárias domésticas, necessitando de um melhor desenvolvimento para o tratamento de efluentes industriais que apresentam grandes concentrações de Nitrogênio.

Os processos de nitrificação e desnitrificação são classificados em dois grupos: (1) sistema utilizando reatores em série com reciclo de lodo, (2) sistemas com lodos separados. A seguir serão apresentados alguns exemplos de processos nos grupos citados (METCALF & EDDY, 1991).

3.6.1. Sistema utilizando reatores em série com reciclo de lodo

3.6.1.1 Processo BARDENPHO

Corresponde ao processo do primeiro grupo, com reciclo do lodo e reatores em série, biomassa em suspensão. Separado em diferentes zonas de reação: oxidação da matéria orgânica, nitrificação e desnitrificação, com remoção de fósforo. A alimentação ocorre em uma zona anóxica, que recebe o efluente proveniente do reciclo da zona de nitrificação. O carbono do afluente a ser tratado é utilizado para desnitrificar o nitrato e nitrito proveniente da zona nitrificante. A amônia do efluente bruto não sofre alterações significativas nessa primeira fase, posteriormente na fase seguinte é nitrificada a nitrato na zona de aeração. A terceira zona de reação é novamente uma fase anóxica, onde parte do nitrato não recirculado para a primeira zona, é desnitrificado, utilizando o carbono do decaimento dos microrganismos (fase endógena). Na ultima fase novamente uma zona aeróbia, nitrificando o restante da amônia da 1ª fase, e também retirando N_2 do meio líquido.

As vantagens desse sistema de tratamento são: (1) não há necessidade de adicionar uma fonte de carbono externa, para a desnitrificação. (2) redução do volume de ar comprimido, matéria orgânica é reduzida. (3) Eliminação de decantadores entre as diferentes zonas. Esse sistema é capaz de remover 60 a 80% do nitrogênio, uma das desvantagens é a limitação de carbono, proporcionando desnitrificação endôgena, velocidade muito lenta, implicando em grande TRH (METCALF & EDDY, 1991). A Figura a seguir 3.6, contém o desenho desse processo.

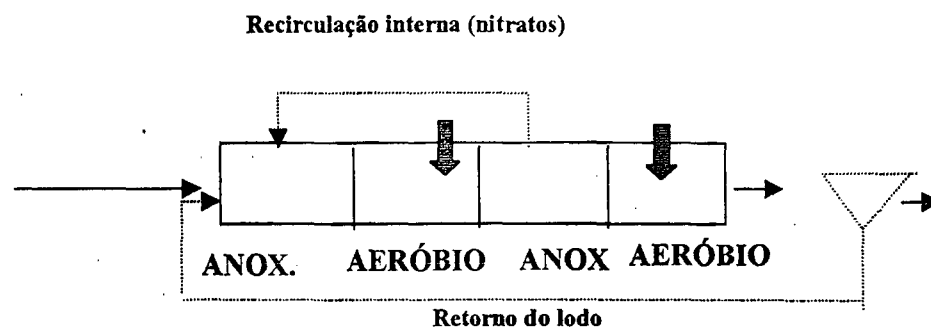


FIGURA 3. 6. Desenho esquemático do processo BARDENPHO (METCALF & EDDY, 1991)

3.6.2. Sistema com separação de lodo

3.6.2.1 Sistema anaeróbio/anóxico e nitrificante

A alternativa escolhida dependerá da disponibilidade de matéria orgânica e da razão C/N. Em água residuária com altas cargas de carbono requer inicialmente um processo de digestão anaeróbia/anóxica e aeróbia. Tem-se pesquisado a realização da digestão anaeróbia em conjunto com a anóxica em um mesmo reator, e posteriormente um reator aeróbio com reciclo de efluente para o anaeróbio/anóxico, conforme Figura 3. 7.

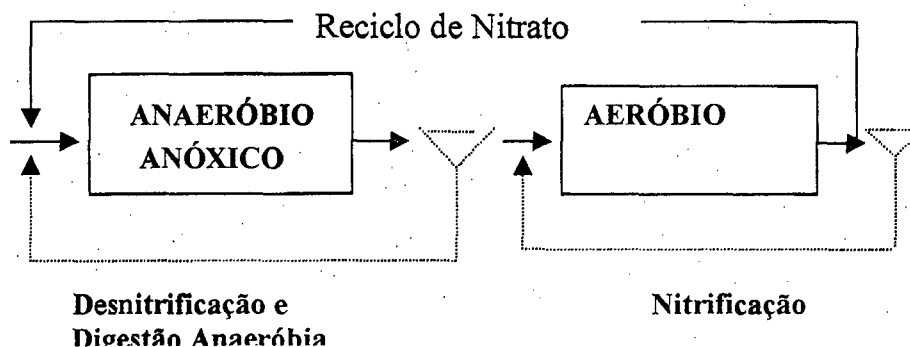


FIGURA 3. 7. Desenho esquemático do sistema anaeróbio/anóxico e aeróbio se recirculação de lodo

Segundo AKUNNA (1995) e QUEVEDO & MUXI (1996), em estudo bibliográfica, referente à utilização em conjunto do processo anaeróbio e anóxico em um mesmo reator, a anaerobiose principalmente a etapa metanogênica é inibida na presença de

nitrito, inibição reversível, após ocorrer a desnitrificação há a formação de metano. Os microrganismos desnitrificantes e os anaeróbios restritos competem pelo mesmo doador de elétrons (matéria orgânica), primeiramente o carbono é utilizado para a desnitrificação, e posteriormente ocorre a etapa metanogênica.

Para águas residuárias com altas cargas de carbono, há duas opções a fazer; separar o processo anaeróbio do anóxico, conforme as Figuras 3.8 e 3.9, ou projetar um reator com duas zonas distintas, evitando o contato do efluente proveniente do reator nitrificante com a zona anaeróbia do sistema.

LOPES (1999), comprovou este processo, realizando um experimento utilizando efluente do processo de maceração do arroz parboilizado, o mesmo apresentava 4 Kg de DQO. $\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ com uma razão de DQO/N-NTK igual a 28. O sistema de tratamento era formado de um reator anaeróbio/anóxico –UASB acoplado a um reator aeróbio nitrificante, o reciclo proveniente do reator nitrificante entrava na zona de decantação do reator anaeróbio/anóxico, localizado no seu topo, impedindo o contato do efluente rico em nitrito com a manta de lodo, onde ocorre a digestão anaeróbia, na parte inferior do reator. Obteve 80 % de remoção de N- NTK, 85% de remoção de DQO, não ocorreu inibição na anaerobiose.

Influência da taxa de reciclo de efluente no sistema

O reciclo realizado do reator nitrificante para o anaeróbio/anóxico, dependendo da taxa aplicada, a eficiência desnitrificante pode apresentar variações, LOPES et al. (1999), testou diferentes taxas de reciclo, utilizando sistema descrito no item anterior, com TRH $8,00\text{ h}^{-1}$ (UASB). Testou as taxas; 0,5; 1,0; 1,5, obteve-se melhores resultados com a taxa de reciclo 0,5 em torno de 98% de eficiência, 1,0 e 1,5 obteve 80% de eficiência. A eficiência na remoção total no sistema de N-NTK foi de 62%

MORGAN et al. (1994), utilizando um sistema UASB com as mesmas características de LOPES et al. (1999), porém utilizando um reator nitrificante de leito fixo (tubos de PVC), o efluente apresentava as seguintes características: para 368 mg. L^{-1} DQO, 59 mg. L^{-1} NTK, o reator UASB TRH 6 horas. Testou diferentes taxas de reciclo do RN para o topo do UASB: (1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5; 0), obtendo a remoção máxima de nitrogênio total foi de 60% quando a Taxa de reciclo foi 3,0.

3.6.2.2 Processo utilizando sistemas anaeróbios, aeróbios e anóxico separados

Esta configuração apresenta os três processos separados, a desvantagem é a falta de carbono para a desnitrificação no reator anóxico. Na tentativa de sanar este problema desenvolveu-se diferentes alternativas, desenhadas esquematicamente nas Figuras 3. 8 e 3. 9.

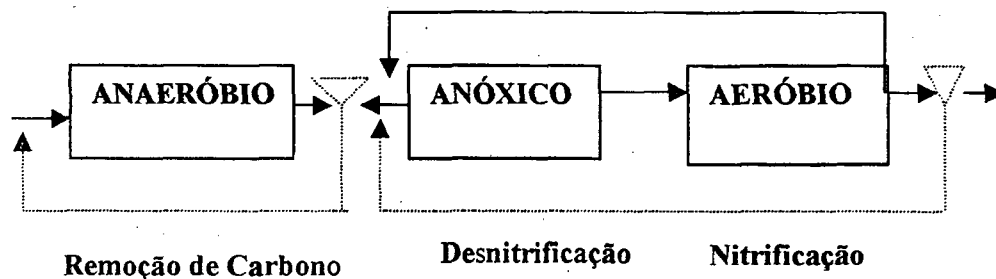


FIGURA 3. 8. Desenho esquemático do processo utilizado, com reciclo de efluente do aeróbio para o anóxico

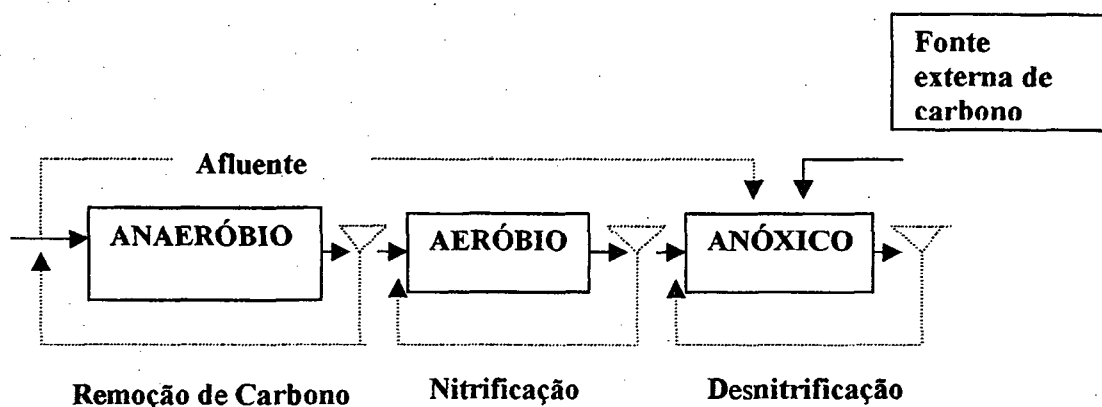


FIGURA 3. 9. Desenho esquemático do processo de lodos separados, anaeróbio aeróbio e anóxico com adição de carbono no anóxico

No caso da Figura 3.8, comparando com a Figura 3.9 mudou-se a ordem apenas do reator anóxico e aeróbio. A vantagem do reator anóxico em ocupar a posição central conforme representação na Figura 8, é a obtenção de DQO remanescente do reator anaeróbio, a desvantagem é a necessidade de reciclo do aeróbio para o anóxico para promover a desnitrificação.

Na Figura 3.9 matéria orgânica é degradada no processo anaeróbio, e no aeróbio o restante é oxidada a CO_2 . Neste caso irá ocorrer uma carência de carbono para os microrganismos desnitrificantes, este processo corresponde (desnitrificação endógena). Como a velocidade de desnitrificação endógena é muito lenta, há a opção de adição de uma fonte de carbono externa, mas, sua viabilidade é questionável, pois pode apresentar um alto custo. Outra opção neste sistema de tratamento é recircular para o reator anóxico parte do afluente com carbono, junto com o carbono viria uma certa concentração de amônia, parte da remoção de NT ficaria comprometida pelo descarte de amônia (AKUNNA, 1995).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

4.1.1 Sistema

Para abordar a questão da remoção de nitrogênio, da água residuária da Sadia S/A unidade de Concórdia, foi projetado um sistema de fluxo contínuo formado por dois reatores e montado no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Tecnológicos (LPDT) do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos (EQA) da UFSC.

Ambos os reatores foram construídos em acrílico; o primeiro um reator anaeróbio híbrido onde ocorre a desnitrificação, doravante denominado reator desnitrificante (RD), possuindo uma seção transversal quadrada com 13 cm lado e 46 cm altura. O fundo do reator possui forma piramidal, e sua saída a 15 cm do topo fazendo com que seu volume útil seja de aproximadamente 2,5 litros. Aproximadamente 25% do volume útil é preenchido com tubos de PVC corrugados com diâmetro de meia polegada e 10 cm de comprimento que se localiza na extremidade superior do nível de líquido do mesmo. A sua alimentação realizada no fundo do reator (ponto P1), percorrendo-o ascendentemente até a saída de seu efluente no topo do mesmo (ponto P3). o reciclo proveniente do reator RN entra no ponto P1 e quando mudou-se a operação no ponto P5. A parte superior deste reator é lacrada e existe uma saída para o gás produzido, conforme indicado na Figura 4.1.

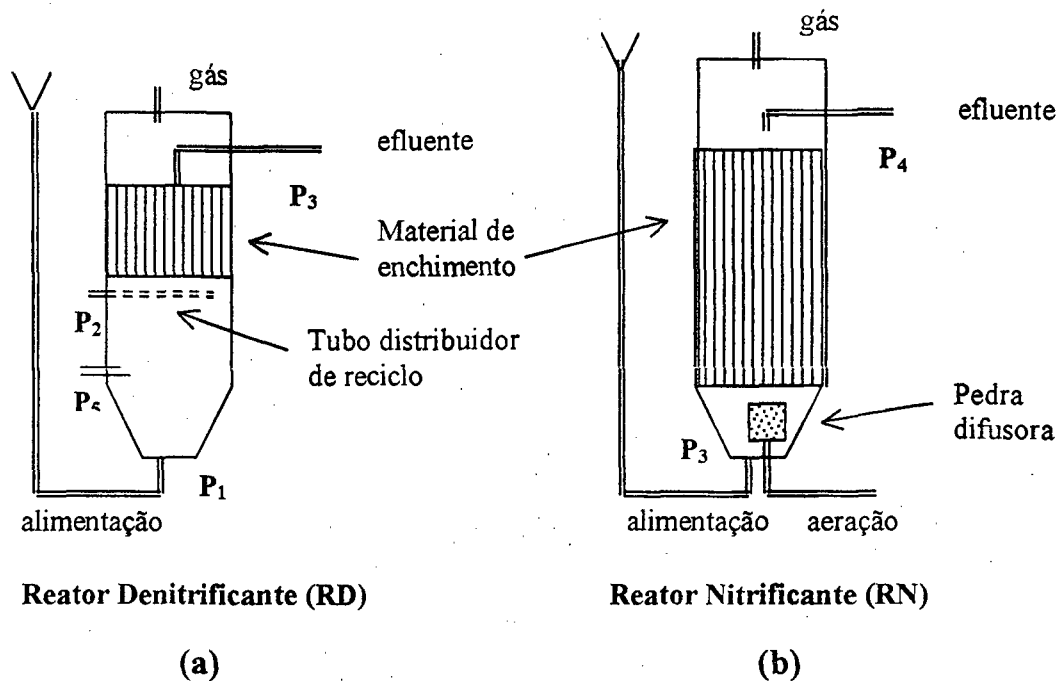


FIGURA 4. 1. Desenho esquemático dos reatores RD e RN (SOARES, 1999).

O segundo era um reator tipo filtro aeróbio com aeração submersa e de fluxo ascendente que promove a nitrificação, doravante denominado reator nitrificante (RN), possui

uma seção transversal quadrada com 13 cm de lado e 50 cm de altura, preenchido com o mesmo tipo de material de enchimento do reator RD, porém com 18 cm de comprimento, seu fundo é de forma piramidal, por onde é alimentado, e sua saída a 10 cm do topo, fazendo com que seu volume útil seja de aproximadamente 3 litros. Sua alimentação é realizada com efluente proveniente do reator RD por diferença de gravidade, a aeração com ar comprimido e a alimentação são realizadas pela parte inferior. A parte superior deste reator é lacrada e existe uma saída para o gás produzido.

A alimentação do reator RD é realizada com a utilização de duas bombas peristálticas (Masterflex – Computeriset – Drive / Modelo 5946-55). Uma é utilizada para a alimentação da água residuária, a outra recircula o efluente do RN para o RD.

Estes reatores (RD E RN) não foram dotados de sistema de controle de temperatura, operando todo o experimento à temperatura ambiente.

As amostras para análise foram coletadas no ponto P3, saída do efluente RD e no ponto P4 saída do RN.

Três foram as formas de proceder à alimentação do reciclo e o descarte do efluente final deste sistema, denominadas: Sistema (a), Sistema (b) e Sistema (c), conforme representação na Figura 4.2

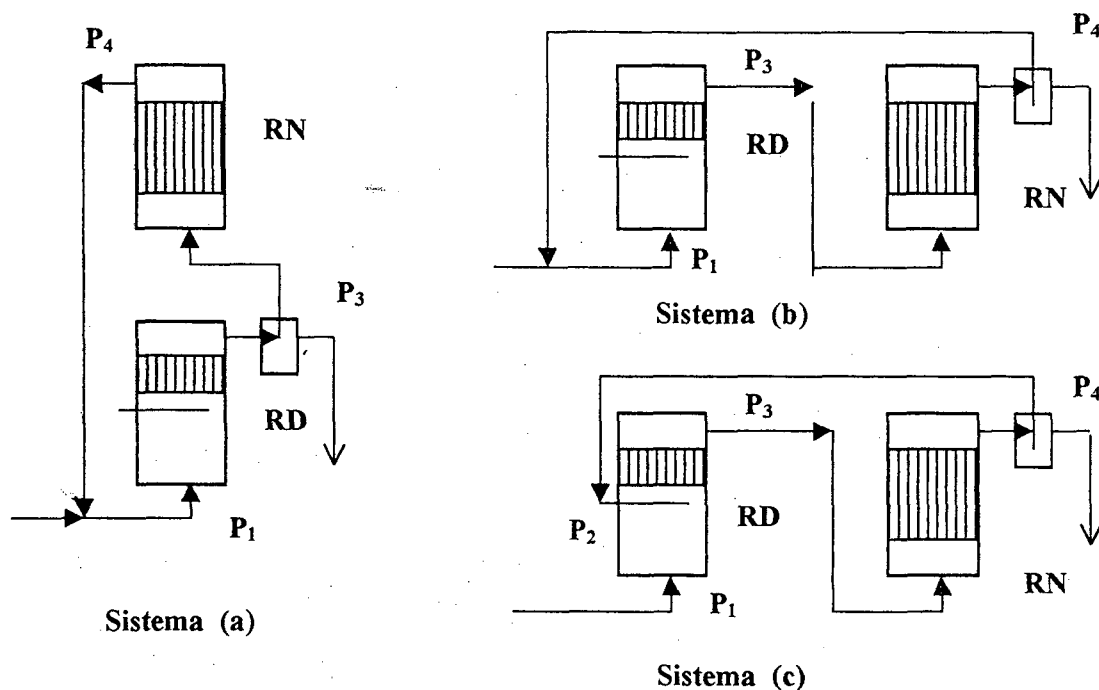


FIGURA 4. 2. Representação esquemática dos diferentes sistemas utilizados

A água residuária é alimentada no fundo do reator RD (Ponto P1) e no ponto P3 há uma caixa de reciclo, onde parte é alimentada ao reator RN e outra parte é o efluente final. O efluente do reator RN (ponto P4) é recirculado totalmente para o reator RD no Ponto P1, por diferença de gravidade.

A segunda forma de alimentação, Sistema (b), conforme Figura 11, a água residuária é alimentada no fundo do reator RD (ponto P1) e seu efluente (ponto P3) é alimentado totalmente no reator RN por diferença de gravidade. A caixa de reciclo passou a operar no efluente do RN onde parte do fluxo era descartado como efluente final (ponto P4), e outra parte era recirculada para a alimentação no RD (ponto P1).

Na terceira forma de alimentação denominada Sistema (c), a qual está representada na Figura 11, a alimentação do sistema ocorre no ponto P1 do RD, no ponto P3 todo o

efluente alimenta o RN por gravidade, o descartado localiza-se no RN ponto P4. Parte do descartado era recirculado para o RD no ponto P2, que possui um distribuidor de fluxo imediatamente abaixo do material suporte do mesmo. Assim, o reator RD funcionava como um reator anaeróbio na região da manta de lodo e um reator anóxico na região do material suporte.

4.1.2 Substrato e Alimentação do Sistema

A alimentação do reator foi realizada utilizando-se dois substratos: o primeiro foi o natural, proveniente da segunda lagoa da estação de tratamento da indústria frigorífica Sadia S/A da unidade de Concórdia, e o segundo efluente sintético.

Após a coleta, o efluente natural foi transportado em caixa de isopor a uma temperatura de 4 °C para Florianópolis no LDPT/EQA/UFSC, onde foi guardado em frascos de um litro no congelador, num total de 130 litros. A alimentação com este substrato foi realizada por um período de 120 dias.

A Tabela 4.1 apresenta as características da água residuária da segunda lagoa da estação de tratamento da Sadia S/A unidade de Concórdia, foi nesta etapa do sistema de tratamento já existente na Sadia que foi coletado o efluente e desenvolvido estudos.

Inicialmente o meio de cultivo utilizado para alimentação dos reatores foi constituído da água residuária proveniente da Sadia. Adicionou-se ácido acético ($C_2H_4O_2$), 400 mg de DQO/L para obter-se uma razão de gC/gN em torno de 3,83, razão próxima à recomendada pela literatura. Segundo ECKENFELDER & MUSTERMAN (1995) a razão em massa estequiométrica correta é 3,7 gDQO/gNO₃-N.

A alimentação dos reatores foi mantida contínua durante 120 dias. Diariamente retirava-se uma líquota de efluente do congelador referente ao volume a ser alimentado em 24 horas, descongelava-se e adicionava-se o ácido acético, posteriormente fazia-se a correção do pH com NaOH. A alimentação permaneceu à temperatura ambiente durante todo o período de ensaio.

TABELA 4. 1. Características da água residuária industrial da estação de tratamento da Sadia S/A unidade de Concórdia

Parâmetros Analisados	Amostra 19/11/1999
PH	7,5
DQO	175 mg.L ⁻¹
NH ₃ /NH ₄ ⁺ -N	120 mg.L ⁻¹
NO ₂ ⁻ -N	0,12 mg.L ⁻¹
NO ₃ ⁻ -N	13,3 mg.L ⁻¹

Observação: Na partida do RD foi complementado com KNO₃ até obter-se 50 NO₃-Nmg.L⁻¹, e foi acrescentado ácido acético até obter-se 1000 mgDQO.L⁻¹.

Devido à variabilidade das características do segundo lote de água residuária coletada na Sadia, decidiu-se trabalhar apenas com um substrato sintético para que os resultados de desempenho do sistema pudessem ser melhor avaliados.

A Tabela 4.2 e apresenta valores referentes à composição química da água residuária sintética, composição esta adaptada da proposta por SOARES e HIRATA (1999) em função da DQO alimentada no sistema. A tabela 4.3 refere-se aos compostos e as concentrações presentes nas soluções utilizadas de micro e macro nutrientes.

TABELA 4. 2. Composição química da água residuária sintética

Complementação	Quantidades
Carbonato de cálcio – CaCO ₃	600 mg/L
Ácido acético – C ₂ H ₄ O ₂	945 mg/L
Extrato de levedura	200 mg/L
Solução de macro nutriente	2,66 ml/L
Solução de micro nutriente	0,4 ml/L
Complementação com NH ₄ Cl, para completar 150 mg/L de NH ₄ -N	0,122 g/L

Fonte: Adaptada de SOARES e HIRATA (1997)

TABELA 4. 3. Composição das soluções de macro e micro nutrientes

	Quantidades
Cloreto de amônia - NH_4Cl	170 g/L
Fosfato diácido de Potássio - KH_2PO_4	37 g/L
Sulfato heptaidratado de magnésio- $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	11,5 g/L
Cloreto de cálcio dihidratado- $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	8 g/L
Cloreto férrico tetra hidratado- $\text{FeCl}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	2 g/L
Cloreto de Cobalto - CoCl_2	1,088 g/L
Cloreto tetra hidratado de manganês - $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	0,5 g/L
Sulfato de cobre penta hidratado - $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	0,038 g/L
Sulfato de zinco hepta hidratado - $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,106 g/L
Ácido Bórico - H_3BO_3	0,050 g/L
$(\text{NH}_4)_6\text{MoO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	0,090 g/L
Selenito de sódio pentaaidratado - $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	0,1 g/L
Cloreto de níquel hexaidratado - $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,05 g/L
Etil diamina tetra acético - EDTA	1 g/L

Fonte: SOARES e HIRATA (1997)

O pH da água residuária sintética foi corrigido com NaOH (hidróxido de sódio), mantendo-se em torno de 7,0.

No período de 100 dias a alimentação foi realizada com água residuária sintética, do mesmo modo como no primeiro estágio (processo contínuo), essa água residuária sintética elaborada para todo o período foi devidamente conservada em alíquotas no congelador, cada alíquota continha concentrações de nutrientes necessários para 24 horas de alimentação, a mesma era descongelada e diluída para obter as concentrações requeridas para o experimento.

4.1.3. Partida dos reatores

4.1.3.1 Inóculo

O inóculo inicialmente utilizado para o reator RD foi proveniente da segunda lagoa da estação de tratamento da Sadia, no segundo estágio quando a alimentação foi realizada com água residuária sintética foi adicionado lodo proveniente de um reator UASB de uma avícola.

O inóculo utilizado no reator RN foi fornecido pela estação de tratamento de efluentes da CASAN de Florianópolis S/C, o mesmo era proveniente de um reator aeróbio. Caracterizou-se os inóculos em função dos sólidos suspensos totais e voláteis (SST e SSV), descritos na Tabela 4.4, a seguir:

TABELA 4. 4. Caracterização dos lodos utilizados no inóculo dos reatores

	Lodo da lagoa a Sadia S/A. RD	UASB da avícola. RD	CASAN . RN
Volume adicionado	350 ml	150 ml	500 ml
SV	8,44 gSV/L	11,2 gSV/L	4,33 gSV/L
ST	237,74 gST/L	280,53 gST/L	98,17 gST/L

4.1.3.2 Reator Desnitrificante (RD)

O programa de partida no reator RD foi dada em regime contínuo, com alimentação no ponto P1, com água residuária natural da Sadia, caracterizada na Tabela 4.1, adicionava-se 50 mg/L de $\text{NO}_3\text{-N}$ e 1000 mgDQO/L. O tempo de retenção hidráulica (TRH) foi em torno de 2,5 dias, esta fase teve a duração de 14 dias. Este período teve como objetivo propiciar um crescimento da biomassa desnitrificante ao longo do reator, principalmente no suporte de canos de PVC localizados no meio do reator, para prepará-lo para a fase posterior.

4.1.3.3 Reator Nitrificante (RN)

No reator nitrificante (RN), foi dada a partida em regime de batelada alimentada, utilizando o lodo da CASAN como inóculo e alimentado com água residuária sintética (Tabela 4.2).

O TRH foi em torno 3 dias e a carga de amônia adicionada foi 120 mg/L e , o restante dos nutrientes seguia o padrão descrito na Tabela 4.2, com exceção do ácido acético que era excluído. Todos os dias retirava-se um litro de água residuária sintética tratada no reator e adicionava-se uma nova carga de água residuária “in natura”, ficou neste regime durante 15 dias, a partir de então foi conectado ao RD. Assim como no RD o objetivo era desenvolver um crescimento expressivo de biomassa, e principalmente que a mesma aderisse nos tubos de PVC. Devido à agitação constante causada pela aeração o lodo ficava disperso, perdendo grande quantidade de microrganismos junto com o efluente descartado.

4.1.4 Operação do sistema

O experimento contou com dois estágios diferentes, 1^o alimentava-se o sistema com água residuária natural, em um 2^o estágio a alimentação ocorreu com água residuária sintética. Em cada estágio testou-se diferentes formas de operação do sistema, inicialmente mudando o local do descarte, e posteriormente mudando o local de entrada do reciclo no RD, conforme representação na Figura 4.2 A Tabela 4.5 apresenta todas as formas de operação e suas características.

No 2^o estágio na coluna demarcada com linhas pretas, na Tabela 4.5 os reatores foram desconectados, e foram operados com características adotadas na partida.

TABELA 4. 5. Características de operação e alimentação das etapas do experimento no sistema

1º ENSAIO			2º ENSAIO					
Sistema	“a”	“b”	“c”	“c”	“b”	“b”	“b”	“b”
Vazão (L/dia)	1	1	5	5	5	5	3,5	5
TRH (dias)	5,5	5,5	1,1	1,1	1,1	1,1	1,57	1,1
Tempo de operação (dias)	40	10	36	12	22	2	16	32
Carga de DQO (g/L.dia)	0,575	0,575	1	1	0,75	1	1	1
Carga de NH ₄ ⁺ /NH ₃ - N(g/L)	0,120	0,120	0,15	0,15	0,15	0,2	0,15	0,15
Razão DQO/N (g)	4,79	4,79	6,66	6,66	5	5	6,66	6,66
Razão de recircula- ção	1	1	1	2	1	1	1,5	2
Meio de cultivo	natural	natural	sintético	sintético	sintético	sintético	sintético	sintético

4.2 Métodos

4.2.1 Métodos analíticos

4.2.1.1 Medida de pH

O pH foi medido potenciometricamente usando-se um eletrodo combinado de vidro e prata/cloreto de prata.

O potenciômetro (Quinis 400.A de bancada) foi calibrado com soluções tampão de pH 7,0 e 4,0, conforme indicado pelo **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater** (APHA, AWWA, WEF, 1995).

4.2.1.2 Demanda química de oxigênio (DQO)

A determinação da DQO foi efetuada através do Método Colorimétrico de Refluxo Fechado utilizando permanganato de potássio como agente oxidante segundo **Standard Método** (1995).

4.2.1.4. Sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV)

Os sólidos totais (ST) e voláteis (SV) foram determinados por secagem da amostra a 105 °C e posterior calcinação a 550 °C, respectivamente, de acordo com recomendação do **Standard Methods** (1995).

4.2.1.5 Determinação de amônia ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$)

a) Reação de Berthelot

No primeiro estágio do experimento, quando o sistema era alimentado com água residuária natural à análise de amônia das amostras coletadas foram realizadas pelo método colorimétrico, denominada reação de Berthelot.

Os reagentes utilizados foram adquiridos na E. MERK, DARMSTADT, assim como a metodologia adotada, conforme descrito a seguir. Na Tabela 4.6 há um resumo da metodologia e os reagentes utilizados.

TABELA 4. 6. Reagentes utilizados na análise de amônia, método de Berthelot

Reagentes	Quantidades	Produto	Objetivo
NaOH <i>Reagente NH₄-1B</i>	0,6 ml	-	Amostra deve apresentar pH 13
NaClO <i>Reagente NH₄-N-2B</i>	1 micro colher (medida da MERK)	NH ₂ Cl	Reativo para a etapa seguinte
Nitroprusiato sódico E 2-isopropil-5-metil fenol <i>reagente -NH₄- 3B</i>	4 gotas	Indofenol	Cada íon NH ₄ ⁺ transforma-se em uma molécula de indofenol que em meio básico tem coloração azul

O tempo de reação é 10 minutos (NH₄-1B + NH₄-2B repouso de 5 minutos, posteriormente NH₄-B3 mais cinco minutos de repouso). Leitura no espectrofotômetro no comprimento de onda 690 nm. Para determinação da curva padrão as concentrações de amônia devem estar entre 0,03 e 3 mg/L.

Interferentes na coloração quando a amostra possui 2 ppm NH₄⁺

Os íons citados a seguir interferem na coloração a partir destas concentrações.

1 ppm → Ag⁺, Co⁺², CN⁻¹, CNO⁻¹, I⁻¹, NO₂⁻, S⁻², S₂O₃⁻², SCN⁻, hidracina.

10 ppm → As⁺³, Ba⁺², Ce⁺², Cu⁺², Fe⁺², Hg⁺, Mn⁺², Sb⁺³, Ti⁺⁴, Sb⁺³

b) Determinação de Amônia pelo Método de NESSLER

A metodologia é proveniente do livro de Análise Inorgânica Quantitativa VOGEL (1981). Esse método foi adotado nas análises das amostras do segundo ensaio quando o

sistema era alimentado com água residuária sintética. A seguir está descrito a metodologia e os reagentes utilizados.

A análise é colorimétrica, realizada no espectrofotômetro no comprimento de onda 425 nm.

Os reagentes utilizados foram HgI_2 (Iodeto de mercúrio), KI (iodeto de potássio).

Preparação do reagente de NESSLER

Dissolvem-se 35 g de KI em 100 ml de água destilada, adicionar 325 ml de uma solução a 4% de HI_2 , agitar até a formação de um precipitado vermelho permanente. Depois adicionar agitando, 250 ml de uma solução de NaOH contendo 120 g de soluto, posteriormente completar o volume para um litro.

Preparação da curva padrão

Dissolver 3,141 g de NH_4Cl , seco a 105°C por duas horas, dissolver em água e completar para 1 litro. Posteriormente pega-se uma alíquota de 10 ml desta solução e completa-se para 1 litro com água destilada. (1 ml contém 0,01 mg de NH_4).

Para cada 50 ml de amostra adiciona-se 1 ml do reagente de Nessler, espera-se 10 minutos, e faz-se a leitura no espectrofotômetro.

4.2.1.6 Determinação de Nitrato (NO_3^-)

O método utilizado também foi determinado pela MERK, conforme análise de amônia. Método colorimétrico, leitura no espectro no comprimento de onda 515 nm.

Os reagentes utilizados foram: Na_2SO_4 , Brucina, e ácido sulfúrico 96%.

Metodologia

Misturam-se 98 g de Na_2SO_4 com 2 g de brucina, corresponde ao reagente NO_3^- .
1. Em 1,5 ml de amostra adiciona-se uma micro colher (medida da Merk) do reagente NO_3^- , e mais 5 ml de H_2SO_4 concentrado. Espera-se 10 minutos antes da leitura no espectrofotômetro.

Interferentes

Os íons NO_2^- são os principais interferentes na análise de nitrato, 3mg/L de nitrito interferem na cor, em amostras de 0 (zero) a 50 mg/L NO_3

4.2.1.7 Determinação de Nitrito (NO_2^-)

Reação de GRIESS'

Adiciona-se ácido sulfanílico na amostra que reagem com o NO_2^- presente formando como produto final 1-naftil-amina de cor violeta. A análise é feita pelo método colorimétrico, a leitura no espectrofotômetro é realizada no comprimento de onda de 525 nm.

A quantidade de ácido sulfanílico, conforme a metodologia da Merk é necessária uma micro colher para cada 5 ml de amostra. Depois de 10 minutos de reação realiza-se a leitura no espectrofotômetro.

Interferentes

Quando a amostra apresenta 1,5 ppm NO_2^- , acima de 10 ppm de S^{2-} interfere na coloração, além de outros íons como: Ag^+ , Hg^+ , Mo^{+6} , Se^{+4} , Te^{+4} , Va^{+5} , interferem na mesma proporção de do íon nitrito.

4.2.1.8 Determinação de Perda de Amônia (NH_3), por Volatilidade na Partida do RN.

Para comprovar a perda de amônia por volatilidade na partida do RN quando operado em regime de batelada alimentada adaptou-se a metodologia do VOGEL (1981) na determinação de amônia, em um sal de amônia, pelo método direto.

Coleta de da amônia

A saída de gás do reator RN, foi conectado a um erlenmeyer contendo 200 ml de solução de HCl 1 M através de uma mangueira que se mantinha imersa na solução, de tal forma que todo gás que atravessava o reator era borbulhado na mesma. A representação do processo de coleta está representada a seguir na Figura 4.3

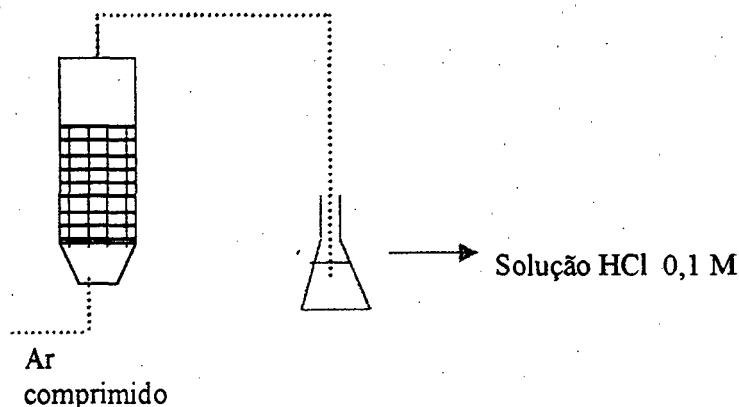


FIGURA 4. 3. Desenho esquemático do RN, com coleta de NH_3 volatilizada.

A amônia que volatilizava proveniente do reator, em conjutocom outros gases borbulhava na solução de HCl, formando NH_4Cl , segundo a reação estequiométrica abaixo:



Após 24 horas de aeração do reator RN, imediatamente antes de fazer-se à alimentação do dia, retirava-se o frasco contendo a amônia na forma de NH_4Cl (cloreto de amônia) solúvel, titula-se o excesso de ácido da solução usando hidróxido de sódio 0,1 M, utilizando como indicador vermelho de metila.

O cálculo é realizado baseando no HCl consumido, através do método titulométrico.

Dado que $1 \text{ cm}^3 \text{ HCl } 0,1\text{M} = 1,703 \text{ mg de } \text{NH}_3$

É do conhecimento químico que concentrações iguais e volumes iguais de soluções de HCl e NaOH, neutralizam-se completamente. As soluções de HCl e NaOH são padronizadas previamente.

O método de coleta de NH_3 do reator precisa ser aperfeiçoado, para que a amônia não se perca por arraste junto com os outros gases dentro do erlenmeyer. A princípio serve como uma constatação mais qualitativa que quantitativa.

4.2.2 Cálculo de Parâmetros

As análises no decorrer das etapas tiveram valores que nem sempre foram de acordo com o balanço de massa efetuado, os problemas foram de ordem analítica e operacional. Teve-se alguns problemas operacionais, relacionados com o fluxo de alimentação e também de reciclo. Quanto aos problemas analíticos, a ação de interferentes nas amostras, alterando a cor e conseqüentemente alterando a leitura de absorbância no espectrofotômetro.

Devido aos fatores citados acima, para avaliar melhor o sistema nem sempre foi possível calcular a eficiência dos reatores em função do balanço de massa.

Para uma maior compreensão do cálculo de parâmetros operacionais aplicados, um desenho esquemático é apresentado na Figura 4.4.

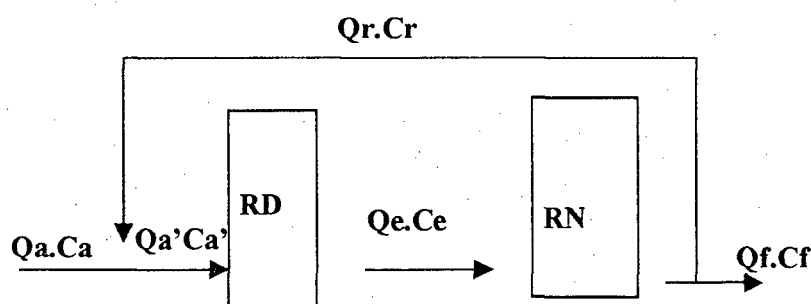


FIGURA 4. 4. Desenho esquemático do sistema, representando as variações de concentração e vazão causadas pela diluição, devido o reciclo.

C_a = Concentração de afluente (poluente)(mg.L^{-1}) Q_a = Vazão do afluente (L.dia^{-1})

C_a' = Concentração disponível para os microrganismos(mg.L^{-1}) .

Q_a' = Vazão do afluente mais vazão do reciclo (L.dia^{-1})

C_e = Concentração do efluente do RD (mg.L^{-1})

Q_e = Vazão do efluente do RD (L.dia^{-1})

C_r = Concentração do reciclo(mg.L^{-1})

Q_r = Vazão do reciclo (L.dia^{-1})

C_f = Concentração do efluente (mg.L^{-1})

Q_f = Vazão efluente (descarte) (L.dia^{-1})

Carga mássica (q) = Vazão X Concentração de Substrato mg(L.dia)^{-1}

Razão de Reciclo e Fração de substrato poluente recirculado

A razão de reciclo é obtida pela vazão de reciclo dividido pela vazão de alimentação do sistema. Conforme Figura 4.4 $R=Q_r/Q_a$

A fração de substrato recirculado dependera da razão do reciclo, conforme a fórmula a seguir de VAN SPERLING (1997):

$$F_s = R/(R + 1) \longrightarrow F_s = \text{Fração de substrato recirculada}$$

R = Razão de reciclo

Para avaliar a remoção de nitrogênio total teórica no sistema, considerando a remoção de NT somente pelo processo desnitrificante, a concentração de NT removida está diretamente relacionada a razão de reciclo do RN para o RD, caso a razão de reciclo for 1 a eficiência máxima do sistema desnitrificante será 50%, valor este obtido através do produto da $F_s \times 100$. A Figura 4.5 representa a fração de substrato recirculado em função da razão de reciclo adotada.

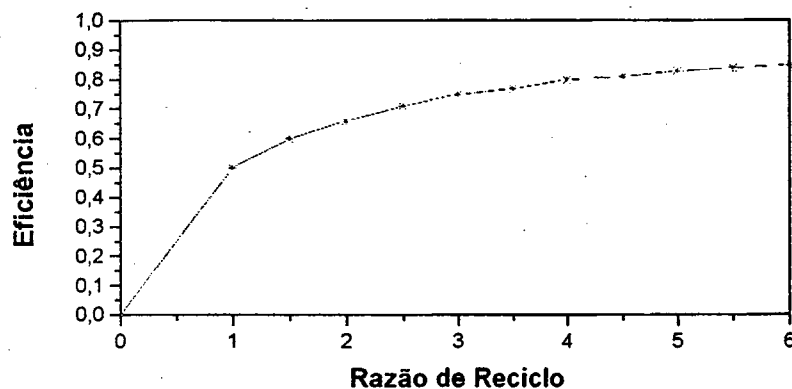


FIGURA 4. 5 . Representação da eficiência de remoção de NT pelo processo desnitrificante no RD em função da razão de reciclo VAN SPERLING (1997).

Tempo de Retenção Hidráulica (TRH)

No estado estacionário não há acúmulo de líquido no sistema, o tempo de retenção hidráulica é dado pela razão entre o volume de líquido no sistema (**V**) e a vazão (**Q_a**).

$$TRH = V/Q \quad V = V_{RD} + V_{RN}$$

TRH= Tempo de Retenção Hidráulica (dia⁻¹)

V= Volume dos reatores (L)

Q = Vazão de alimentação (L.dia⁻¹)

V_{RD}= Volume do reator RD (L)

V_{RN}= Volume do reator RN (L)

4.2.2.3 Cálculo da desnitrificação, nitrificação e remoção de DQO

$$Ef.\% = (1 - C_i/C_f) . 100$$

Ef% = Eficiência na remoção do poluente

C_i = Concentração do poluente na entrada do reator (Ca' para o RD) e (Ce para o RN)
(mg.L⁻¹)

$$Ca' = [C_a / (Q_a + Q_r)] + [C_r \times F_s]$$

C_r = Concentração do poluente na saída do reator (C_e para o RD) e (C_f para o RN)
(mg.L^{-1})

4.2.2.4 Cálculo de remoção de nitrogênio total no (NT) e remoção de DQO no sistema.

$$\text{Ef.}\% = (1 - C_a/C_f) \cdot 100$$

$\text{Ef.}\%$ = Porcentagem de remoção.

C_a = Concentração na alimentação do sistema (mg.L^{-1}).

C_f = Concentração no descarte do sistema (mg.L^{-1}).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Partida dos reatores

5.1.1 Reator anaeróbio desnitrificante (RD)

Conforme foi mencionado no item 4.1.3.2, a partida do RD foi realizada com água residuária natural que foi caracterizada na Tabela 4.1 que continha $50 \text{ mgNO}_3\text{-N.L}^{-1}$. Através da adição de ácido acético, esta água apresentou $1000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ total. O pH desta água residuária foi corrigido em torno de 7,0 e na saída do reator apresentava-se em torno de 7,6, devido ao aumento de alcalinidade. A variação da temperatura ambiente neste período variou em torno de 25 a 30°C .

De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.1, a variação de nitrato na saída do reator ficou em torno $5 \text{ mgNO}_3\text{-N.L}^{-1}$, quando foi aplicado um TRH de 2,5 dias. A estabilização do mesmo ocorreu a partir do quarto dia de operação. A eficiência na desnitrificação após este período inicial foi em torno de 90% observada pelas concentrações de nitrato na entrada e na saída do reator. Foram realizadas algumas análises de DQO e a eficiência de remoção de DQO foi na faixa de 80 a 84% desde o início do processo. Não foi observado o acúmulo de nitrito, sua concentração durante o processo permaneceu em torno de 0,4 a $0,12 \text{ mgNO}_2\text{-N.L}^{-1}$.

e DQO e nitrato são a causa provável da queda na desnitrificação. No período anterior quando foi dado a partida do reator RD a razão de gDQO/gN era em torno de 5,8 e gDQO/gNO_3^- em torno de 20 obtendo-se 90% de desnitrificação. Neste período a razão passou a ser 4,32 de gDQO/gN e 7,13 de gDQO/gNO_3^- e obtendo-se 40 % na desnitrificação. Resultados semelhantes foram encontrados por BORZACCONI *et al.* (1998), obtiveram valores 30 a 60% de desnitrificação quando utilizaram razão de 6,0 gDQO/gNO_3^- com uma carga de $100 \text{ mg NO}_3^-/\text{L.dia}^{-1}$, quando aumentou a razão de gDQO/gNO_3^- para 12 obteve uma eficiência na desnitrificação em torno 90%.

Com intuito de melhorar a performance do sistema decidiu-se modificar a operação optando-se pela forma do sistema “b”(Figura 4.2 b).

Durante os dez dias de operação do sistema “b”, alimentado com água residuária, os parâmetros analisados não tiveram grandes alterações: a concentração de amônia no efluente do RN (ponto P4) continuou próxima de zero; a concentração de nitrato oscilou, porém em torno de $60 \text{ NO}_3^- \text{mg.L}^{-1}$; a concentração de nitrito ficou em média na ordem de $3 \text{ NO}_2^- \text{mg.L}^{-1}$; e continuou removendo a matéria orgânica remanescente em níveis elevados levando a final a concentrações próximas a zero. Uma exceção obteve-se na eficiência de remoção de nitrato (desnitrificação), que a princípio oscilou com a alteração, mas logo se recuperou atingindo níveis equivalentes aos anteriores.

Com esta forma operacional distinta, o efluente no final do sistema apresentou melhoras significativas passando a uma porcentagem de remoção de DQO de 87,9 % para 100 %. Quanto à remoção de NT, o sistema “a” foi em torno de 72 % eo sistema “b” em torno de 48 % . A eficiência máxima teórica quando a razão de reciclo é 1,0 é em torno de 50%. A Figura 5.5 apresenta as porcentagens de remoção de NT obtidas a partir dos valores experimentais e teóricos obtidos no dois sistemas.

Um dos fatores que certamente propiciaram bons resultados foi à baixa carga volumétrica dos poluentes aplicado aos reatores. Além da verificação do desempenho do sistema em cargas mais elevadas, a operação com razões de reciclo maiores do que as aplicadas foram testadas e seus resultados estão apresentados a seguir.

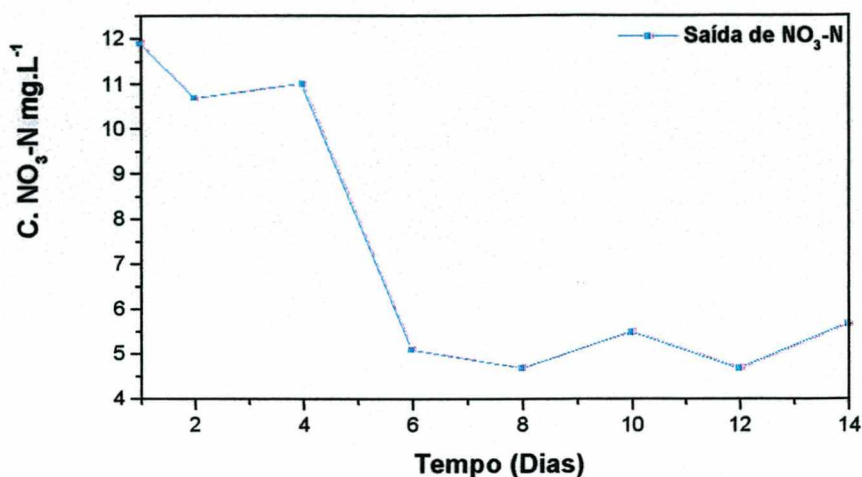


FIGURA 5. 1. Concentração de nitrato da saída do reator RD (ponto P3)

A concentração de amônio, não apresentou grandes variações na entrada e saída do reator o decréscimo foi de $10 \text{ mgNH}_4\text{-N.L}^{-1}$, mantendo-se em torno de $110 \text{ mgNH}_4^+\text{-N.L}^{-1}$ na saída do reator. Conforme já previsto, pois, em sistemas anaeróbios não há remoção de amônia, a não ser uma pequena porcentagem para crescimento celular. Durante este período não foi observado crescimento celular aderido ao biofilme nos tubos de PVC na parte de enchimento do reator. A partir destes resultados considerou-se que o reator estava apto a ser conectado ao reator RN e prosseguir para a 1ª etapa do trabalho.

5.1.2 Reator aeróbio nitrificante (RN)

A partida do RN foi dado em regime de batelada alimentada com TRH de 3 dias, ou seja, todos os dias eram retirados 1000 ml do sobrenadante do reator e logo em seguida alimentado com os substratos, num volume idêntico ao retirado.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.2 a partida do reator com $120 \text{ mgNH}_4^+\text{-N.L}^{-1}$ de não inibiu a nitrificação, observou-se uma estabilidade a partir do oitavo

dia, com uma remoção de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 95,4% da amônia alimentada. Após o 13^o dia de operação esta remoção de $\text{NH}_4\text{-N}$ aumentou ainda mais para valores de 99%.

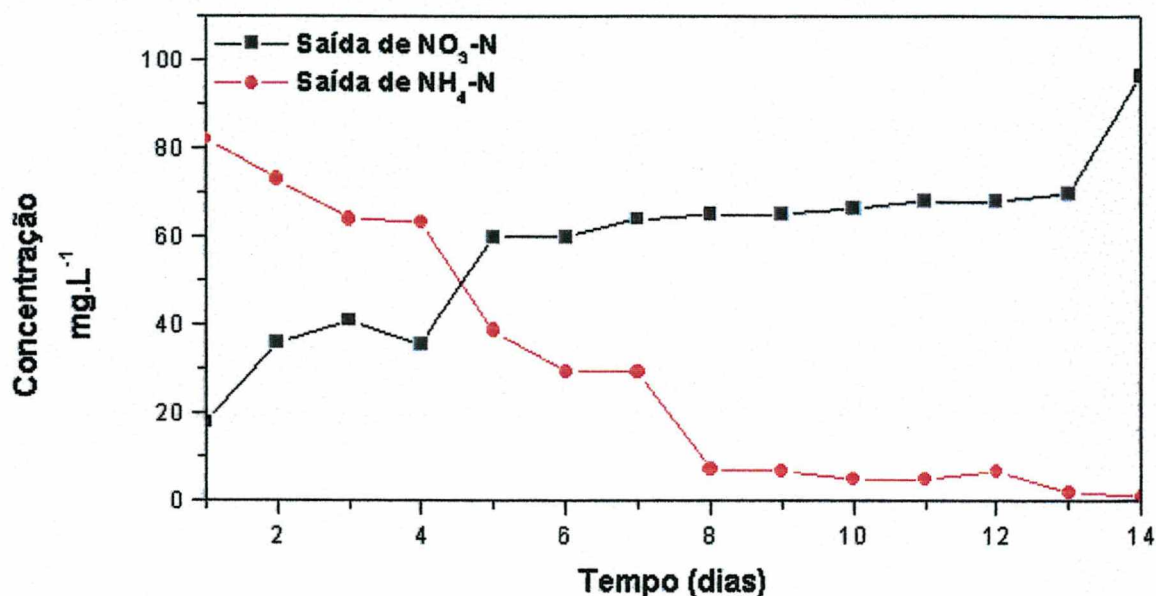


FIGURA 5. 2. Concentrações de Nitrogênio nas formas de nitrato, nitrito e amônia no efluente do reator RN (ponto P4)

A concentração de $\text{NO}_3\text{-N}$ produzido no processo foi em média de $67 \text{ mgNO}_3\text{-N.L}^{-1}$ durante o período de 8 a 10 dias de operação, sendo que a partir do 13^o dia foi atingido uma concentração de $97 \text{ mgNO}_3\text{-N.L}^{-1}$, correspondente a uma porcentagem de nitrificação de 81%.

O nitrogênio amoniacal removido do reator que não foi recuperado na forma de nitrato ou nitrito foi utilizado para o crescimento microbiano, além disso uma fração considerável foi removida do sistema por arraste na corrente gasosa. Este último ponto será

abordado no item 5.3. Algumas análises de nitrito foram realizadas e a concentração não ultrapassou $3,0 \text{ mgNO}_2\text{-N.L}^{-1}$.

A água residuária sintética que alimentava o reator apresentou um pH próximo a 7,4 e no momento da realimentação o efluente descartado indicou um pH que oscilou entre 6,8 e 7,0. A temperatura ambiente no período da inoculação oscilou entre 25 e 30 °C. Como a temperatura do efluente era próxima a temperatura ambiente, a mesma apresentava-se dentro da faixa considerada ótima para o desenvolvimento dos microrganismos nitrificantes.

Uma das preocupações nesta operação era com relação à perda da biomassa na retirada do efluente, pois ainda não tinha formado um biofilme em torno dos tubos de PVC.

5.2 Operação do sistema com água residuária natural

O período de operação do sistema com água residuária natural foi o primeiro depois da partida dos reatores. Esta água foi a mesma utilizada anteriormente na partida dos reatores.

Para uma maior facilidade na discussão dos resultados obtidos na operação dos reatores RD e RN, estes serão apresentados separadamente, porém discutidos de uma forma conjunta e ao final é feita uma análise do sistema como um todo.

Os resultados das análises de acompanhamento dos reatores RN e RD durante o período de 50 dias de operação que receberam água residuária natural encontram-se nos Anexos 3.0 e 4.0, e suas representações nas Figuras 5.3 e 5.4 respectivamente. A Figura 5.5 apresenta a eficiência do processo global do sistema neste período.

Duas foram as formas operacionais do sistema: a primeira delas foi realizada com o descarte do efluente final no reator RD, conforme o sistema apresentado na Figura 4.2 (sistema “a”) durante um período de 40 dias; a segunda foi realizada com descarte do efluente final no reator RN, de acordo com o sistema apresentado na Figura 4.2 (sistema “b”), durante um período de 10 dias. Esta divisão está representada nas Figuras 5.3 e 5.4 por uma linha vertical no 40º dia de operação. Em ambas as formas operacionais (sistemas “a” e “b”) a razão de reciclo utilizada foi de 1,0, com uma vazão de alimentação de 1 L.dia^{-1} , acarretando um TRH no sistema de $5,5 \text{ dia}^{-1}$.

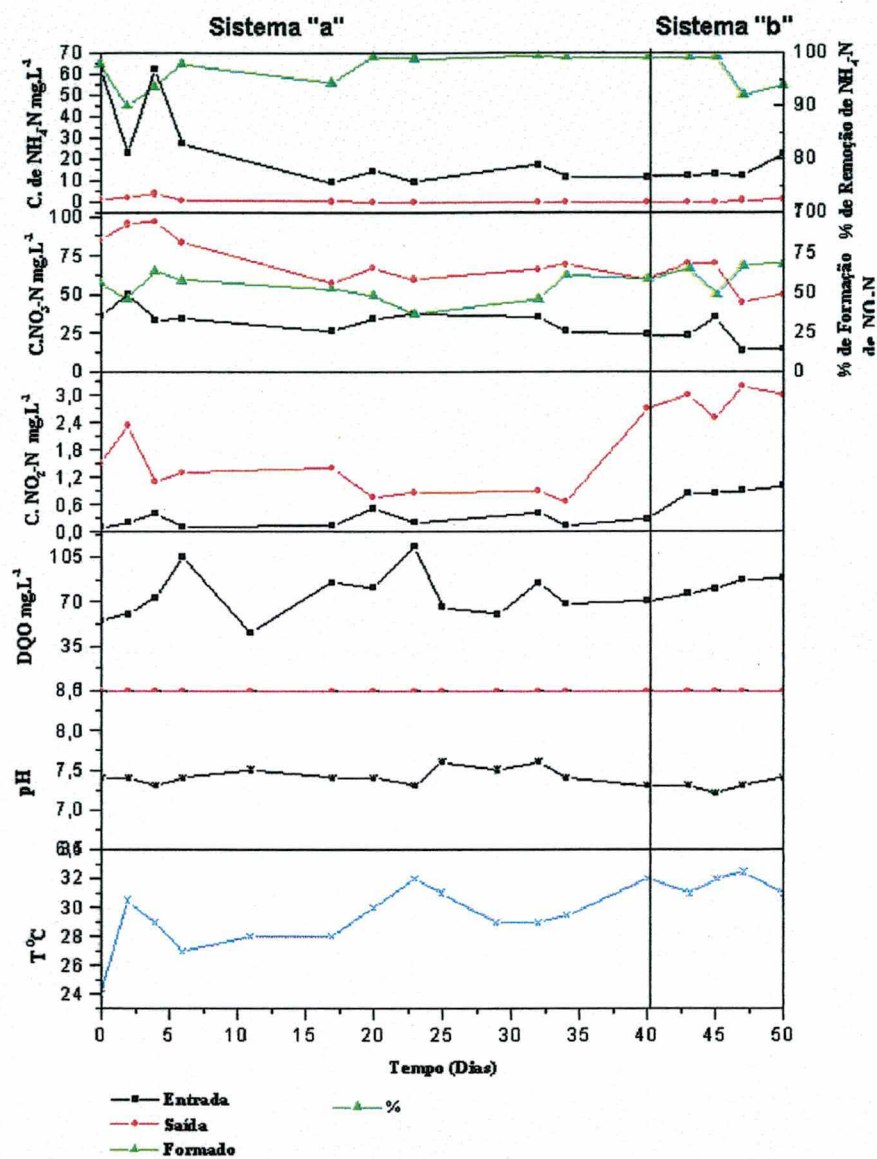


FIGURA 5. 3. Resultados do acompanhamento do reator nitrificante (RN) em função do tempo de operação. Alimentação com água residuária natural. Razão de reciclo 1,0

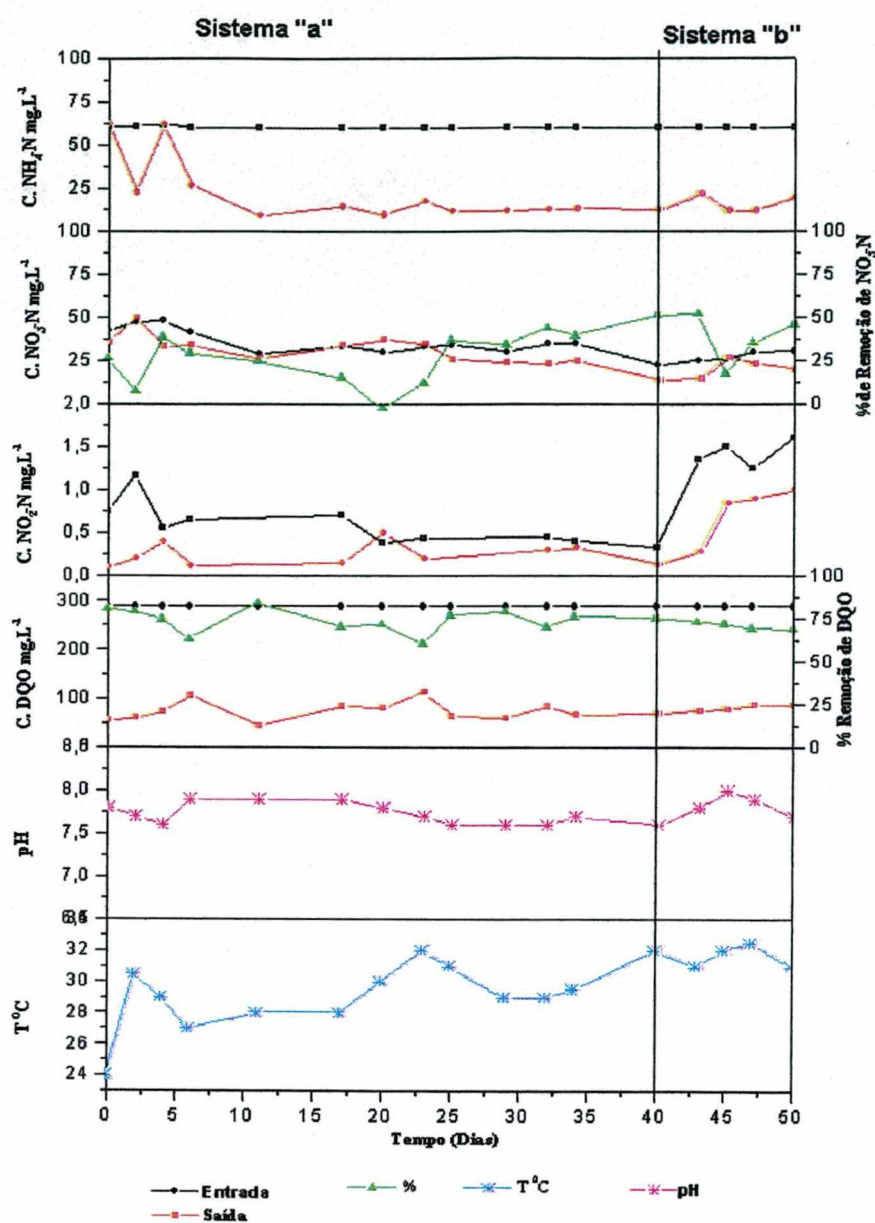


FIGURA 5. 4 . Resultados do acompanhamento do reator desnitrificante (RD), em função do tempo de operação. Alimentação com água residuária natural.

Durante o período de operação do sistema “a”, observa-se pela curva de nitrato do reator RN (Figura 5.3) que o reciclo deste reator levou aproximadamente 20 dias para estabilizar-se após conectá-lo com o reator RD. A curva de eficiência de remoção de nitrato (Figura 5.4) para o reator RD sugere uma tendência a estabilização do processo após 25 dias de operação. A concentração de amônia no efluente do reator RN ficou próxima a zero durante todo o período, indicando uma eficiência na remoção de amônia próxima a 100%.

Quanto a concentração de amônio detectada no ponto P3 (efluente do reator RD), durante o período de estabilidade, apresentou-se em torno de $12,0 \text{ mgNH}_4\text{-N.L}^{-1}$. Na alimentação do reator entravam $60 \text{ mgNH}_4\text{-N.L}^{-1}$. Observa-se então pelos valores das análises que o reator RD removia em torno de $48, \text{ mgNH}_4\text{-N.L}^{-1}$. A amônia poderia ser consumida, mas devido ao fato do efluente do RN (ponto P4) apresentar uma média de formação de nitrato em torno de $45 \text{ mgNO}_3\text{-N.L}^{-1}$, significa que o valor verdadeiro da entrada de amônia no reator é o que corresponde a formação de nitrato. A única hipótese para o fato seria a ocorrência de interferência na análise deste composto, visto que o método apresentado no item 4.2.1.5 “a”, não é seletivo na coloração quando a concentração de amônio é superior a 2 ppm e sulfetos (S^{2-}) superior a 1 ppm. Outro íon interferente é o nitrito (NO_2^-) na mesma proporção do íon sulfeto, conforme mencionado no item 4.2.1.5. Com relação à eficiência do reator RN observou-se uma remoção de amônia em torno de 100%.

A eficiência na desnitrificação do afluente no reator RD sofreu uma diminuição razoável com a conexão dos dois reatores, apresentando uma eficiência média de remoção de $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 41,0%, esse valor foi obtido após 25 dias de operação ao comparar com os 90% obtidos na partida do mesmo. O decréscimo foi em torno de 50%.

A concentração de nitrito no reator RN estabilizou-se em aproximadamente $1, \text{ mg NO}_2\text{-N.L}^{-1}$ mostrando que não existe acúmulo deste composto intermediário, indicando, portanto, que o processo encontrava-se em equilíbrio.

Com relação à remoção de matéria orgânica, verifica-se na Figura 5.4 que o reator RD removeu uma média de 75 % da DQO da entrada após a estabilização e a passagem da água residuária através do reator RN. Nesta ocasião a temperatura oscilou entre 29 e 32°C .

Pode-se concluir com este ensaio que a forma de partida e operação foi apropriada para nitrificação, com relação a desnitrificação apresentou uma queda de 50% em relação ao período de partida do reator. A relação entre a concentração de DQO e nitrogênio total,

e DQO e nitrato são a causa provável da queda na desnitrificação. No período anterior quando foi dado a partida do reator RD a razão de gDQO/gN era em torno de 5,8 e gDQO/gNO_3^- em torno de 20 obtendo-se 90% de desnitrificação. Neste período a razão passou a ser 4,32 de gDQO/gN e 7,13 de gDQO/gNO_3^- e obtendo-se 40 % na desnitrificação. Resultados semelhantes foram encontrados por BORZACCONI *et al.* (1998), obtiveram valores 30 a 60% de desnitrificação quando utilizaram razão de 6,0 gDQO/gNO_3^- com uma carga de $100 \text{ mg NO}_3^-/\text{L.dia}^{-1}$, quando aumentou a razão de gDQO/gNO_3^- para 12 obteve uma eficiência na desnitrificação em torno 90%.

Com intuito de melhorar a performance do sistema decidiu-se modificar a operação optando-se pela forma do sistema “b”(Figura 4.2 b).

Durante os dez dias de operação do sistema “b”, alimentado com água residuária, os parâmetros analisados não tiveram grandes alterações: a concentração de amônia no efluente do RN (ponto P4) continuou próxima de zero; a concentração de nitrato oscilou, porém em torno de $60 \text{ NO}_3^- \text{mg.L}^{-1}$; a concentração de nitrito ficou em média na ordem de $3 \text{ NO}_2^- \text{mg.L}^{-1}$; e continuou removendo a matéria orgânica remanescente em níveis elevados levando a final a concentrações próximas a zero. Uma exceção obteve-se na eficiência de remoção de nitrato (desnitrificação), que a princípio oscilou com a alteração, mas logo se recuperou atingindo níveis equivalentes aos anteriores.

Com esta forma operacional distinta, o efluente no final do sistema apresentou melhoras significativas passando a uma porcentagem de remoção de DQO de 87,9 % para 100 %. Quanto à remoção de NT, o sistema “a” foi em torno de 72 % eo sistema “b” em torno de 48 % . A eficiência máxima teórica quando a razão de reciclo é 1,0 é em torno de 50%. A Figura 5.5 apresenta as porcentagens de remoção de NT obtidas a partir dos valores experimentais e teóricos obtidos no dois sistemas.

Um dos fatores que certamente propiciaram bons resultados foi à baixa carga volumétrica dos poluentes aplicado aos reatores. Além da verificação do desempenho do sistema em cargas mais elevadas, a operação com razões de reciclo maiores do que as aplicadas foram testadas e seus resultados estão apresentados a seguir.

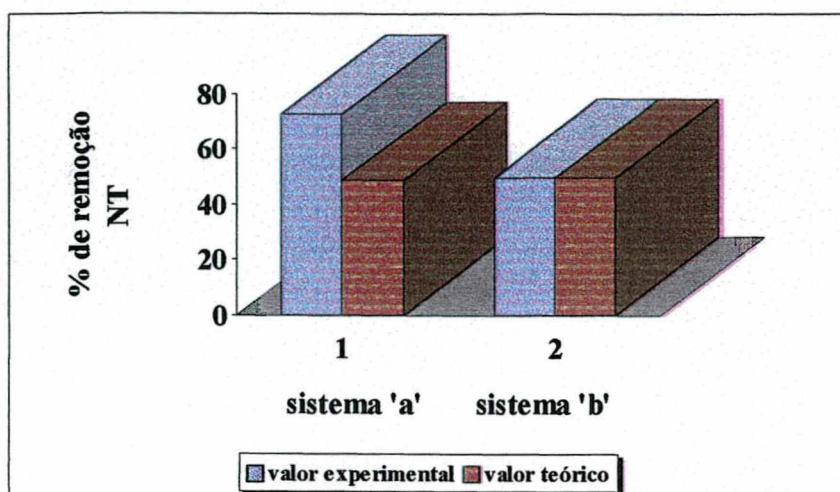


FIGURA 5. 5. Resultado da porcentagem remoção NT do sistema quando alimentando com água residuária natural, em comparação com valores teóricos.

5.3 Operação do sistema desnitrificante com água residuária sintética

Neste segundo estágio de operação, depois de conectados os reatores, a alimentação foi realizada com água residuária sintética com as características descritas no item 4.1.2. Este período foi o mais longo com 118 dias de operação. O processo trabalhou com duas formas de operação do sistema e variando-se a razão de reciclo. Foram testados os sistemas “b” e “c” apresentados na Figura 4.2. No sistema “c” testou-se as razões de reciclo 1,0 e 2,0, e no sistema “b” foram testadas as razões de reciclo 1,0, 1,5 e 2,0. Como no item anterior, os resultados obtidos para os reatores RD e RN serão apresentados separadamente, sendo que ao final serão discutidos em conjunto. Os resultados deste período estão representados nas Figuras 5.6 e 5.7. Cada mudança na operação do sistema está demarcada com uma linha vertical partindo da base de cada gráfico, indicando o tipo de sistema e a razão de reciclo aplicada.

Durante todo o período de operação em todas as etapas, a vazão de alimentação foi de 5,0 L.dia⁻¹, apresentando um TRH global do sistema em torno de 1,1 dia. A carga de amônia foi a mesma em todos os experimentos, aproximadamente 150 mgNH₄⁺-N(L.dia)⁻¹ e a carga orgânica de 1000 mgDQO(L.dia)⁻¹. Uma exceção a essas condições foi realizada

com a operação do sistema “b” na razão de reciclo 1, 5, na qual a vazão de alimentação foi de $3,5 \text{ Ldia}^{-1}$, acarretando em um TRH global do sistema de $1,6 \text{ dia}^{-1}$. A carga de amônia foi mantida, mas a carga orgânica caiu para 750 mgDQO.L^{-1} . Os motivos para esta operação diferenciada serão esclarecidos posteriormente.

Antes de iniciar a etapa com mudança da alimentação de água residuária natural para sintética e do modo operacional do sistema “b” para o “c”, decidiu-se fazer uma complementação do inóculo do reator RD adicionando 150 ml de lodo proveniente de um reator UASB de uma avícola, cuja característica encontra-se na Tabela 4.4. Esta complementação foi feita no sentido de aumentar o número de microrganismos heterótrofos anaeróbios no fundo do reator, uma vez que este vinha recebendo por um longo período uma alimentação que continha alta concentração de nitrato, fazendo com que estes microrganismos fossem prejudicados pela supremacia do processo de desnitrificação.

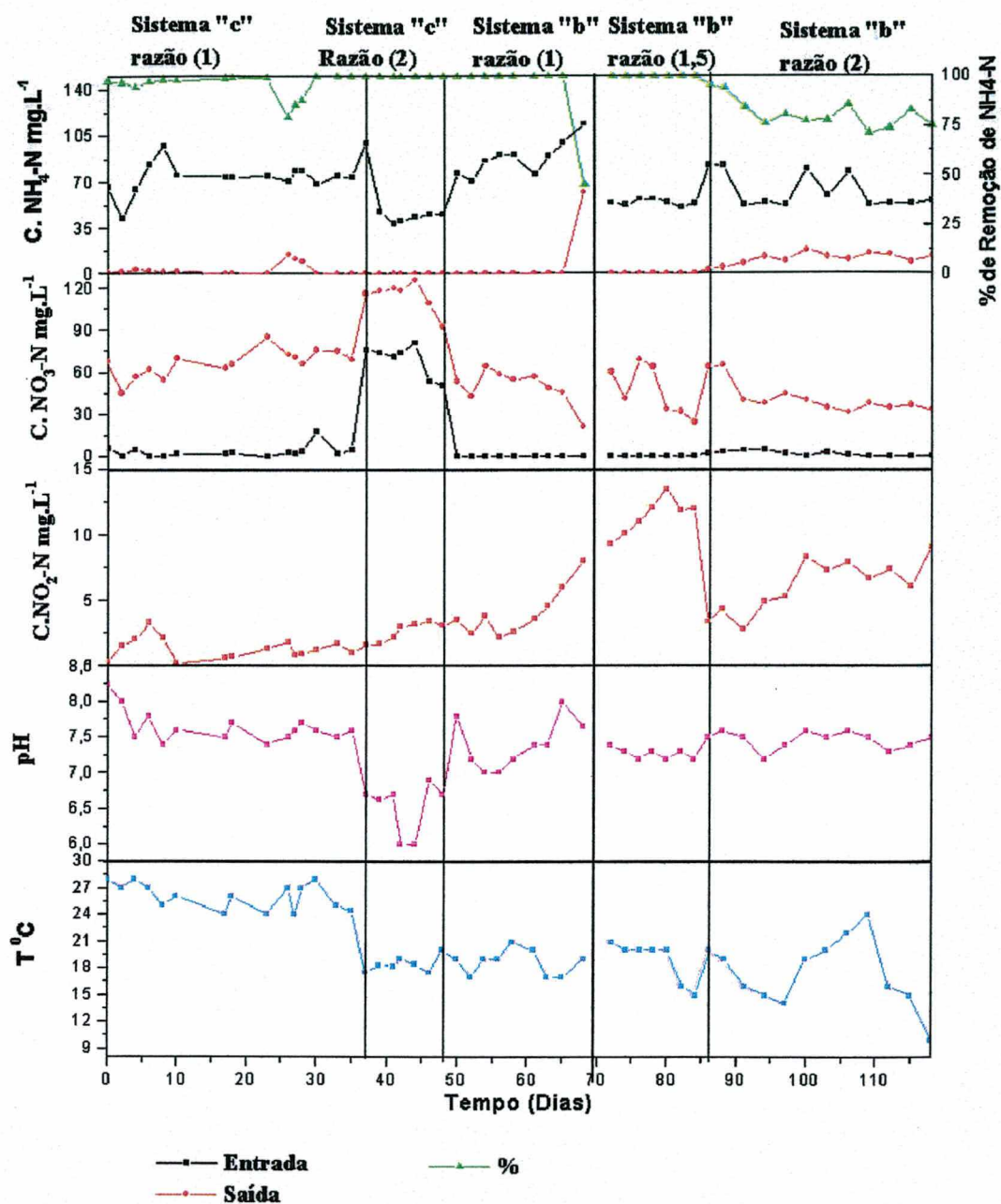


FIGURA 5. 6 Resultado do acompanhamento analítico do reator nitrificante (RN), em função do tempo de operação. Alimentação com água residuária sintética.

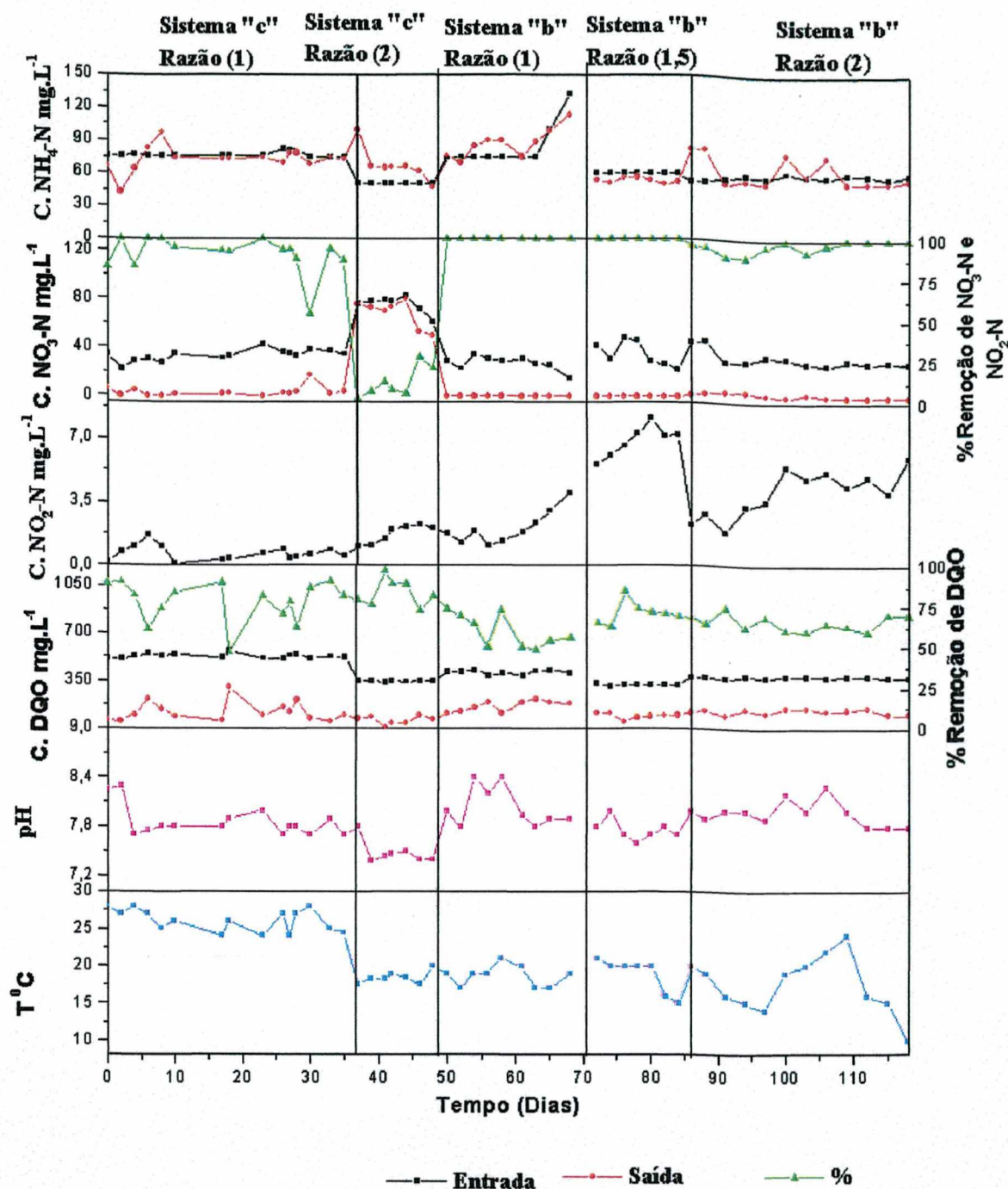


FIGURA 5. 7 Resultados do acompanhamento do reator desnitrificante (RD), em função do tempo de operação. Alimentação com água residuária sintética

Após a reinoculação iniciou-se este período com utilização do sistema “c” em razão de reciclo “1”, período compreendido entre 0 e 36 dias.

Apenas como recordação, o sistema “c” é aquele em que o reator RD recebe o reciclo do reator RN no ponto P2, promovendo uma zona anaeróbia no fundo (manta de lodo) e uma anóxica na zona do enchimento. Observa-se na Figura 5.6 do reator RN, que o mesmo estabilizou-se a partir do dia 10, conforme análise da curva de produção de nitrato, a média produzida nesta fase foi em torno de 63 de $\text{mgNO}_3^- \cdot \text{N.L}^{-1}$ e a remoção de amônia para esse período foi em torno de 93%. Neste mesmo intervalo o sistema apresentou uma remoção de DQO em torno de 54%. No reator RD a estabilização ocorreu a partir do décimo dia, analisando as curvas de saída de amônia deste reator (ponto P3) apresentada na Figura 5.7. Neste período a média de remoção de nitrato foi em torno de 95 % e DQO 75 %. A temperatura ambiente mínima foi em torno de 24 °C e a máxima foi de 27 °C. O pH ficou em torno de 7,8 e 7,5 no RD e no RN respectivamente. Neste período o sistema apresentou uma ótima performance removendo uma porcentagem de NT em torno de 49%, se comparado com a máxima teórica pelo processo desnitrificante que poderia ser obtida na razão de reciclo 1 que seria de 50%, conforme representação no item 4.2.2. A remoção de DQO não foi inibida pela desnitrificação no RD, comprovando a efetividade da aplicação da operação deste sistema na remoção de carbono e NT.

A partir do 36º dia de operação continuou-se com a utilização do Sistema “c” mudando a razão de reciclo de 1,0 para 2, 0, período compreendido até 48º dias de operação. O reator RN apresentou uma remoção de amônia em torno de 100% com uma produção média de 45 $\text{mgNO}_3^- \cdot \text{N.L}^{-1}$ e a concentração de nitrito foi crescente atingindo 3,0 $\text{mg NO}_2^- \cdot \text{N.L}^{-1}$ no 48º de operação. Apresentou uma remoção média de DQO em torno de 49,7 %. Já no reator RD a desnitrificação foi inibida quase que totalmente, apresentando uma remoção de 11 %. Com relação a DQO não houve uma alteração significativa da situação anterior, mantendo-se uma remoção média de 83%. Com a queda de eficiência na remoção de nitrato (desnitrificação) no reator RD, verificou-se que a remoção de DQO estava ocorrendo no mesmo. Algumas análises foram feitas em um ponto de amostragem do reator (P5) localizado imediatamente acima da manta de lodo, para verificar o quanto de matéria orgânica estava definitivamente disponível para as bactérias desnitrificantes. Os valores encontrados foram em torno de 150 mgDQO.L^{-1} , mostrando haver uma remoção de 55%. Quando mudou-se a razão de reciclo de 1,0 para 2,0 promoveu-se um aumento da concentração de nitrato no meio do reator faltando carbono para as bactérias

desnitrificantes e conseqüentemente promovendo a inibição, fazendo com que fosse necessário rever a razão $gDQO/gNO_3-N$ efetivamente aplicada para o reator RD. A temperatura neste período também apresentou uma queda; a mínima foi 17,0 e a máxima em torno de 18,0, o pH conseqüentemente abaixou nos dois reatores, pois a desnitrificação não estava ocorrendo e a alcalinidade não estava sendo produzida, fazendo com que o reator RD passasse a ter um valor de pH em torno de 7,5 e o RN pH médio de 6,3. Com o exposto decidiu-se modificar novamente a forma operacional do sistema retornando para o sistema “b” baseado no argumento de que a desnitrificação deveria ocorrer na manta de lodo onde a concentração de DQO era maior. Com o intuito de recuperar o reator, a razão de reciclo também foi alterada retornando para 1,0. Não foi necessário reinocular o reator RD, pois a manta de lodo do reator continha bactérias desnitrificantes facultativas, desenvolvidas no estágio com efluente natural utilizando o sistema “b”. O sistema foi operado nestas condições no período entre o 49º e o 69º dia. Entre os dias 50 e 63, observou-se estabilidade no reator RD apresentando uma remoção de NO_3-N em torno de 100%. Por outro lado à remoção de DQO teve uma queda ficando em torno 61%. Atribuiu-se esta queda ao fato da etapa anaeróbia ser inibida pela presença de nitrato na manta de lodo proveniente do reciclo do efluente do RN.

O reator RN removeu 100% da amônia, produzindo uma média de $54 mgNO_3-N.L^{-1}$ no período de estabilização compreendido entre 50º e 63º dias, o nitrito nesta fase apresentou uma curva crescente atingindo valor máximo de $7,5 mgNO_2-N.L^{-1}$ no 63º dia de operação. Durante este período a temperatura ambiente ficou em torno de 19 °C e o pH manteve-se em 7,3 e 7,8 no reator RN e no reator RD 7,8 a 8,4. O sistema nesta fase apresentou uma remoção de NT em torno de 57 %, superior a eficiência teórica para a razão de reciclo 1,0, isto significa que o NT foi removido não somente pelo processo desnitrificante. O sistema apresentou grande estabilidade nesta fase de operação, devido em partes ao reator RD possuir dois pontos diferentes quanto à localização da biomassa desnitrificante, no suporte de enchimento e na manta de lodo, esta configuração garantiu a continuidade do processo.

Com intuito de remover maiores quantidades de NT por unidade de tempo, aumentou-se a carga de amônia na alimentação do sistema de $150 mg.L^{-1}$. dia para $200 mg.L^{-1}$. dia, no 65º dia de operação, observada pelas curvas de amônia e nitrato da Figura 5.6. A falha ocorrida no reator RN semelhante aquela obtida por SHEINTUCH *et al.* (1994), em baixo TRH, altas cargas de amônia e a temperatura distante da faixa

considerada ótima, ocorreu inibição pela amônia, aumentando a concentração de nitrito. Neste caso, ao final do ensaio quando o processo foi inibido ocorreu um elevado aumento do pH, 7,2-7,6 a um pico de 8,0 no reator RN.

A mudança brusca de pH é um indicativo da inibição na formação de nitrato e de remoção de amônia.

Para impedir a inibição total do RN desconectou-se os reatores, no dia 70. O RD passou a ser alimentado com adição de KNO_3 na água residuária, na mesma concentração de $\text{NO}_3^- \text{-N}$ que era a mesma proveniente do reator RN em torno de $50,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Os resultados quanto à recuperação do RN estão descritos a seguir.

Quando desconectou-se o reator RD, o reator RN apresentava as seguintes características: a formação de nitrato era em torno de $11,0 \text{ mgNO}_3 \text{-N.L}^{-1}$ e praticamente a mesma quantidade de nitrito era formado ($12,0 \text{ mg.L}^{-1} \text{ NO}_2 \text{-N}$), parte do crescimento aderido no biofilme se desprenderam e estavam agora submersos no líquido. Didiu-se suplementar o reator com inóculo, adicionando-se lodo do efluente proveniente do sistema de lodo ativado da CASAN, e retornou-se as condições de partidas adotadas no início do experimento. As condições de operação e alimentação foram às mesmas quando dada à partida inicial, com uma carga de amônia em torno de $120 \text{ mgNH}_4^+ \text{-N.(L.dia)}^{-1}$. Durante a recuperação houve um agravante, este período foi entre 8 e 9 de Junho de 2000, a temperatura ambiente registrada era de 12°C , distante da faixa considerada ótima.

Nesta fase a porcentagem máxima de nitrificação foi de 70%. A formação de nitrito apresentou uma média de $8,72 \text{ mgNO}_2 \text{-N.L}^{-1}$, sendo que no início desta fase a formação de nitrito era de $13,5 \text{ mgNO}_2 \text{-N.L}^{-1}$, com o aumento da formação de nitrato gradualmente a concentração de nitrito foi diminuindo atingindo o ponto mínimo no último dia de operação, em torno de $7,7 \text{ mg.L}^{-1}$. No 12º dia de operação do RN obteve-se uma formação de $69,1 \text{ mgNO}_3 \text{-N.L}^{-1}$. O RN apresentou um excelente desempenho se analisarmos o fato da temperatura estar distante da considerada ótima para o processo nitrificante.

Durante a recuperação observou-se uma perda de amônia significativa do reator RN quando operado na forma de batelada alimentada, atribui-se esta perda pelo arraste da amônia pelo fluxo provocado pelo ar adicionado. Verificou-se que 8,0 horas após a alimentação não tinha mais mônia no meio. Montou-se um sistema de coleta da amônia (NH_3), segundo a metodologia descrita nos materiais e métodos (item 4.2.1.8). No início a concentração medida foi em torno de $13,0 \text{ mgNH}_4^+ \text{-N.(L.dia)}^{-1}$, no final a concentração de $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ foi em torno de $6,5 \text{ mgNH}_4^+ \text{-N.(L.dia)}^{-1}$. O sistema adotado serviu para

comprovar a perda da amônia por volatilidade quando operado em batelada alimentada. Já a operação do sistema contínuo não foi detectada a perda de amônia por arraste. No entanto quanto os valores quantitativos, o sistema da coleta não se mostrou eficiente. Estes resultados são interessantes, mostrando haver diferenças na quantidade de amônia perdida por arraste dependendo do tipo de sistema utilizado. A explicação para este fenômeno basea-se no fato do reator em regime de batelada alimentada receber um pico de concentração de amônia num momento inicial e na operação de um reator contínuo este pico não ocorre, sendo o mesmo distribuído ao longo da alimentação.

Através das observações relatadas acima nos últimos 4 dias decidiu-se mudar a forma de operação, alimentado o RN a cada 12 horas, e não a cada 24 horas como anteriormente. Esse fato proporcionou uma permanência maior de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ em contato com o meio de cultivo sem perder-se por volatilização e arraste. A Figura 5.8 apresenta os valores desta fase de recuperação do reator RN.

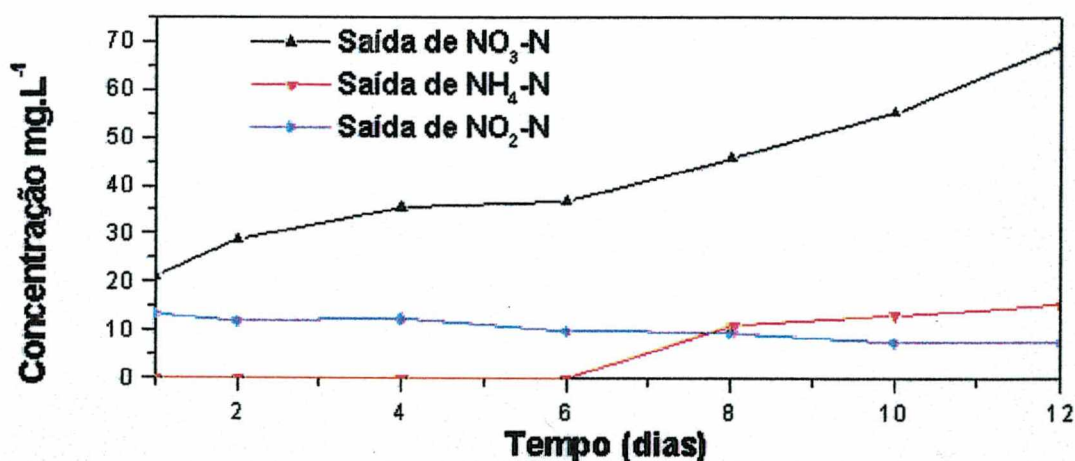


FIGURA 5. 8. Resultados de acompanhamento analítico do reator RN, período de recuperação do processo nitrificante.

Após a recuperação do RN iniciou-se uma fase com utilização do Sistema “b”, razão de reciclo 1, 5, período compreendido entre 72 e 86 dias de operação. Para não correr o risco de uma nova inibição causada pela carga de amônia, tomou-se como medida

preventiva, diminuir a vazão aplicada no sistema, nas fases anteriores a alimentação era realizada com 5 L de água residuária sintética, nesta fase a alimentação foi realizada com 3,5 L.dia⁻¹. O RN apresentou remoção de amônia em 100% a formação de nitrato média foi em torno 48 mg NO₃-N.L⁻¹, a formação de nitrito ficou na faixa média de 11,5 mgNO₂-N.L⁻¹. O pH manteve-se em 7,3. O reator RD apresentou 100% de remoção de nitrato e nitrito, e 70% de remoção de DQO, o pH manteve-se em torno 7,8. Quanto à temperatura, a mínima foi 15,0 °C e a máxima foi 20 °C.

O sistema nesta fase de operação apresentou uma remoção de NT em torno de 60%, exatamente o valor teórico calculado para esta taxa de reciclo 1,5, conforme já descrito no item 4.2.2. O RN não apresentou problemas quanto ao aumento da carga de amônia, que no período de recuperação era em torno de 120 mgNH₄⁺-N.(L. dia)⁻¹, nesta fase passou a 150 NH₄⁺-N mg.(L.dia)⁻¹. Com o aumento da vazão, antes era alimentado com 1L.dia⁻¹, nesta fase passou a ser alimentado com 3,5 L.dia⁻¹, o único fator observado foi o acréscimo de nitrito no meio.

A ultima fase de operação do sistema corresponde ao período do dia 88 a 118 utilizando o sistema “b” com razão de reciclo 2,0. O reator RN apresentou estabilidade a partir do dia 103 observando a curva de formação de nitrato na Figura 5.6 , produzindo uma média de 35 mgNO₃-N.L⁻¹ e a remoção de amônia foi em torno de 77%, a produção de nitrito foi em torno de 7,5 mgNO₂⁻¹-N.L⁻¹ , quanto à remoção de DQO ficou em torno de 50,0 %. O reator RD estabilizou-se a partir de 91 dias de operação apresentou uma remoção de nitrato e nitrito em torno de 96,56 % e DQO em torno de 65,0 %, a temperatura apresentou grande oscilações, a mínima foi de 10,0 °C e a máxima 24,0 °C. O pH no RN ficou na faixa de 7,5 e no RD em torno de 8,0. A remoção de NT do sistema para esta fase foi em torno de 60 %, o cálculo para remoção teórica para esta faixa de reciclo razão 2,0 é em torno de 66,0%.

Para uma melhor compreensão dos resultados gerais obtidos e descritos anteriormente, os mesmos foram organizados na Tabela 5.1 Analisando-se os resultados desta tabela verifica-se que o RN em todas as fases apresentou excelentes resultados de formação de nitrato e remoção de amônia, ocorreu uma pequena queda de valores na remoção de amônia e formação de nitrato na razão de reciclo “2” sistema “b”, a causa provável foi baixo TRH em conjunto com a queda de temperatura.

TABELA 5. 1. Resultados médios obtidos no 2º etapa de operação do sistema, com alimentação c de água residuária sintética.

Período	Sistem.	Razão Rec.	Reator	pH	T °C	% RNH ₄	FNO ₃ mg. (Ldia) ⁻¹	% RDQO	% RNO ₃ /NO ₂ -N
17 a 35	“c”	1,0	RN	7,5	24-27	93	63,2	54,72	-----
10 a 36	“c”	1,0	RD	7,8	24-27	-----	-----	75	95
36 a 48	“c”	2,0	RN	6,33	17-18	100	45,0	49,7	-----
36 a 48	“c”	2,0	RD	7,5	17-18	-----	-----	83 %	5
50 a 63	“b”	1,0	RN	7,3	19	100	54,0	55,86	-----
50 a 63	“b”	1,0	RD	7,78	19	---	-----	61,00	100
72 a 86	“b”	1,5	RN	7,3	15-20	100	48,0	52,04	-----
72 a 86	“b”	1,5	RD	7,8	15-20	-----	-----	70,8	100
103-118	“b”	2,0	RN	7,5	10-24	77,00	35,0	50,0	-----
91-118	“b”	2,0	RD	8,0	10-24	---	-----	65,0	96,0

RNH₄- Remoção de amônia no reator RN

R NO₃ e NO₂ – Remoção de nitrato e nitrito no reator RD

FNO₃-N –Formação de nitrato no RN

Com relação ao reator RD só apresentou deficiência no sistema “c” razão de reciclo “2”, a causa provável foi à falta de carbono causada pela diluição no meio do reator.

O pH dos dois reatores teve comportamentos similares em todas as etapas, o RD produzindo alcalinidade e o RN consumindo, como era de se esperar, isto fica evidente no experimento utilizando sistema “c” razão de reciclo “2”, quando o RD foi inibido, ocorreu uma queda de pH no RN.

A Figura 5.9 apresenta a remoção de DQO e NT durante o período de operação, o sistema apresentou uma média de remoção de DQO próxima a 100,0%, a remoção de NT variou entre valores de 20 a 65%, em sistemas de reciclo, mesmo que a performance do reator seja excelente não consegue-se remoção de NT 100%, pois os valores de remoção estão vinculados a proporção de nitrato que recircula no reator anóxico. Com relação à remoção de NT os sistemas apresentaram excelentes resultados. No caso na aplicação da razão de reciclo 1, sistema "b" o valor experimental superou o teórico, como já mencionado a desnitrificação não é a única forma de remoção de amônia. Quanto à utilização de razão de reciclo 2 sistema "c", não obteve-se resultados melhores na remoção NT devido à deficiência de carbono, comparando com o reciclo de razão 2 sistema "b" obteve-se resultados melhores, pois nesta fase o reator era anóxico em toda a sua extensão.

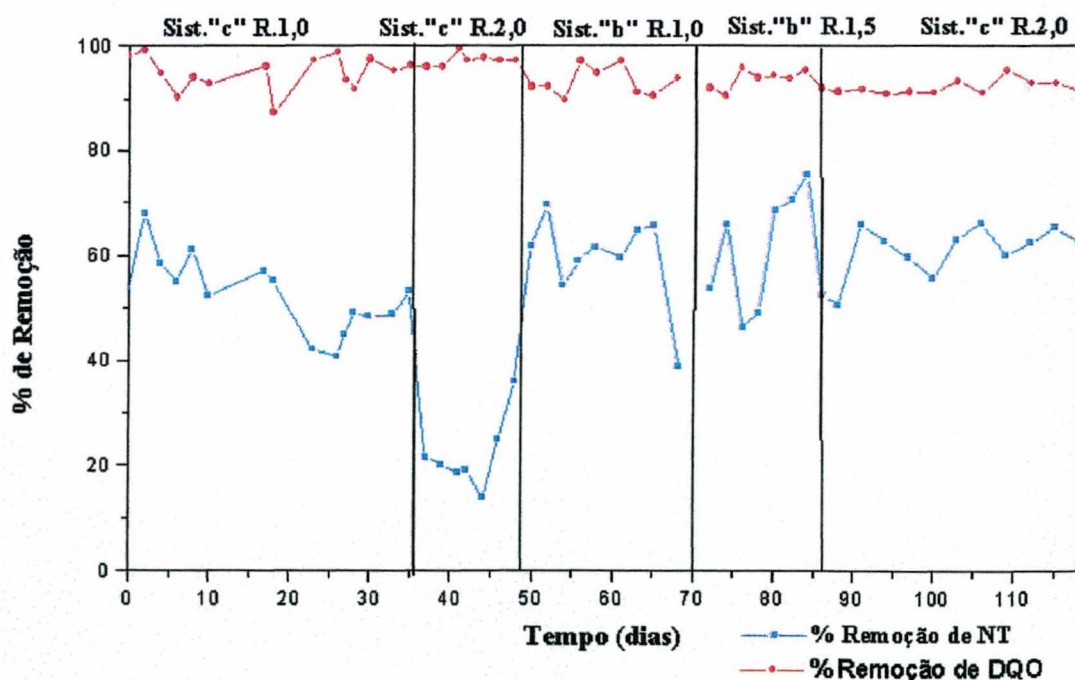


FIGURA 5. 9 . Resultados de acompanhamento do sistema, em função do tempo de operação.

A Figura 5.10 representa remoção teórica comparando com os resultados experimentais. O cálculo teórico está embasado no fato dos reatores promoverem total nitrificação e desnitrificação, ele é calculado através da razão de reciclo. Isto significa que a remoção de NT está vinculada a fração de nitrato que recircula no reator RD, conforme descrição no item 4.2.2. A razão de reciclo 1,5 não há como comparar com as demais razões, devido vazão de alimentação ter sido diferente acarretando TRH também de forma distinta, além de não ocorrer uma estabilização neste período.

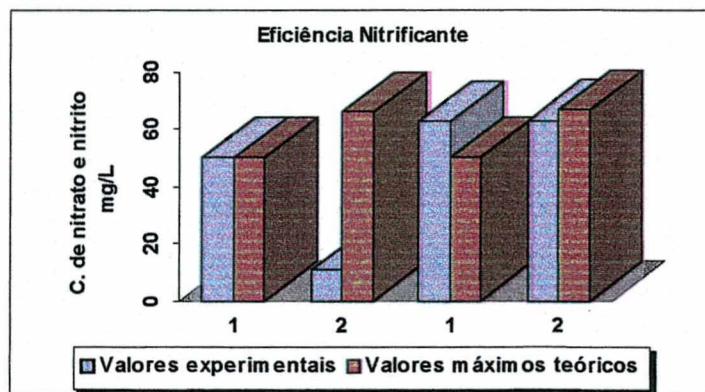


FIGURA 5. 10. Representação dos valores experimentais e teóricos na remoção de NT do sistema em função da razão de reciclo.

5.4 Discussão geral

Estratégia de descarte e reciclo dos reatores operados em série.

As várias estratégias de alimentação, descarte e reciclo testadas neste trabalho (sistema "a", "b" e "c", com razão de reciclo de 1, 0, 1,5 e 2,0), mostraram-se eficientes na remoção dos poluentes indicando que os reatores utilizados são adequados para o processo de remoção de nitrogênio através da nitrificação/desnitrificação.

O sistema "a" apesar de apresentar bons resultados de remoção dos poluentes, não é conveniente, pois o efluente descartado neste sistema é localizado no reator RD, apresentando a carga de nitrogênio remanescente na forma de amônia, o que em termos

ambientais é a forma mais prejudicial, podendo causar maiores danos ao ambiente aquático.

Com relação à utilização do sistema “c” na razão de reciclo 2, 0, este somente será conveniente quando a relação $\text{gC/gNO}_3\text{-N}$ (p/p) forem elevadas (>10), devido ao fato deste sistema apresentar duas zonas distintas, sendo a 1ª denominada manta de lodo onde ocorre a degradação de carbono, a 2ª localizada acima denominada de zona anóxica onde ocorre a desnitrificação, 50% da DQO alimentada é degradada na manta de lodo na 1ª zona, faltando carbono para a zona anóxica.

Portanto, para a água residuária em estudo (efluente da indústria Frigorífica) a forma de operação realizada no sistema “b” é mais adequada, neste sistema o reator é anóxico em toda sua extensão promovendo a desnitrificação em baixas razões de $\text{DQO/NO}_3\text{-N}$, este sistema facilita o tratamento, pois a água residuária da Sadia S/A possui baixas razões de $\text{DQO/NO}_3\text{-N}$.

O sistema “b” com a razão de reciclo 2 apresentou melhores resultados na remoção de nitrogênio total, nas condições de carga orgânica $1000 \text{ mgDQO.L}^{-1}$. dia, carga de nitrogênio de 150 mg.L^{-1} . dia de $\text{NH}_4\text{-N}$ e um TRH aplicado ao sistema de 1,1 dias, em torno de 63 %. MORGAN *et al.* (1994) conseguiu 60% de remoção de NT utilizando razão reciclo 3, 0, com uma relação de gDQO e gNTK de 6,6, (p/p) e TRH de 6 horas, relação semelhante ao utilizado neste trabalho com exceção do TRH. Considerando que o TRH do reator RD foi em torno de 4 horas, a temperatura oscilando de 10°C a 20°C , a combinação razão de reciclo “2” e o sistema “b” apresentaram um desempenho superior aos de MORGAN *et al.* (1994).

Fatores que interferiram nos processo de nitrificação

Dois foram os fatores observados que interferiram na nitrificação: aumento da carga de amônia e decréscimo da temperatura.

A carga de 150 para $200 \text{ mgNH}_4^+\text{-N.L}^{-1}$ de inibiu rapidamente o processo, acarretando um aumento de pH e acúmulo de nitrito quando utilizou-se razão de reciclo 1 sistema “b” mudança realizada no 65º dia de operação, este período está representado na forma de interrupção nas Figuras 5.6, 5.7 E 5.9.

O segundo fator que interferiu foi o decréscimo da temperatura. Comparando as duas etapas quando aplicou-se ao sistema razão de reciclo 1, tem-se: no sistemas “c”, a

temperatura da primeira etapa oscilou entre 24,0 e 27,0 °C e observou-se que a formação de nitrato foi em torno de 63,2 mgNO₃-N.L⁻¹, na razão de reciclo 1 sistema “b” a temperatura oscilou de 17,0 a 18,0 °C formou-se uma média de 45,0 mgNO₃-N.L⁻¹, representando uma queda de 30% quando comparada com a 1ª etapa.

A soma dos dois fatores: o decréscimo da temperatura, e aumento da carga de amônia diminui a eficiência nitrificante, formando como produto intermediário o nitrito que em concentrações elevadas pode vir a inibir o processo. No presente trabalho o que realmente inibiu significativamente foi o aumento na carga de amônia aplicada ao sistema.

Um dos fatores que não interferiu na nitrificação foi com relação à mudança na razão de reciclo. Na razão de reciclo de 1 para 2 no sistema “c”, na primeira formou-se 63,2 mg NO₃-N.L⁻¹ e na segunda 45 mgNO₃-N.L⁻¹, na razão de reciclo 2 o valor menor não significa diminuição da capacidade nitrificante, devido o efeito do reciclo, a nitrificação máxima teórica é 50,0 mgNO₃-N.L⁻¹, e na razão de reciclo 1 a máxima teórica é 75,0 mgNO₃-N.L⁻¹. Estes resultados comprovam a estabilidade e eficiência do RN com relações a mudança do reciclo.

Fatores que interferiram no processo desnitrificante

A razão de reciclo interfere na eficiência do sistema desnitrificante, porque vem a mudar as relações de DQO/NO₃-N. Como já apresentado o sistema “c” razão de reciclo 2 inibiu o processo devido à deficiência de matéria orgânica.

Na 1ª etapa quando a alimentação dos reatores era realizada com água residuária natural razão de reciclo 1, sistema “b”, a eficiência de remoção de nitrato só não atingiu valores maiores devido à falta de carbono. Neste sistema obteve-se uma média de 48% de remoção de nitrato, sendo que a relação de gC/gNO₃-N disponível para os microrganismos era de 1,98 e TRH do sistema de 5,5 dias. Não é um valor considerado baixo, mas a demora da estabilização, que ocorreu somente a partir do 25º dia de operação, e o alto TRH aplicado no sistema (5,5 dia⁻¹), sob essas condições de operação os resultados obtidos deveriam ser melhores. Se compararmos essa etapa descrita com a da partida do reator, sendo que foi utilizado a mesma água residuária, onde obteve-se 90% de remoção de NO₃-N, aplicando-se uma razão de gC/gNO₃-N em torno de 5 (p/p), e TRH

aproximadamente de 2,5 dias, fica evidente a constatação referente à falta de carbono quando aplicado a razão de reciclo 1.

Aspecto do lodo dos reatores no final do experimento.

Um dos fatores observados após os 118 dias de operação do sistema com água residuária sintética foi que o lodo anaeróbio adicionado como inóculo na forma de grânulos manteve seu aspecto granular de cor negra no final do experimento. A Figura 5.11 apresenta a foto do aspecto do lodo no final do processo desnitrificante. Os grânulos apresentam-se da mesma forma que quando inoculado.

Os microrganismos anaeróbios heterótrofos, não foram prejudicados quando submetidos em um ambiente anóxico favorável às bactérias desnitrificantes.

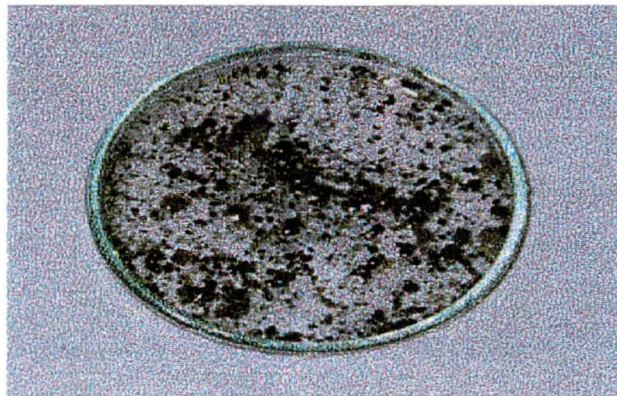


FIGURA 5. 11 Aspecto do lodo do reator RD no final dos experimentos.

Foi observado o desenvolvimento de biofilme aderido ao suporte de plástico utilizado, possuindo um aspecto gelatinoso de cor marrom. Conclui-se que a utilização do suporte com tubos d PVC congruados na fixação da biomassa mostrou-se eficiente. Os aspectos do mesmo podem ser visualizados na Figura 5.12 e 5.13.

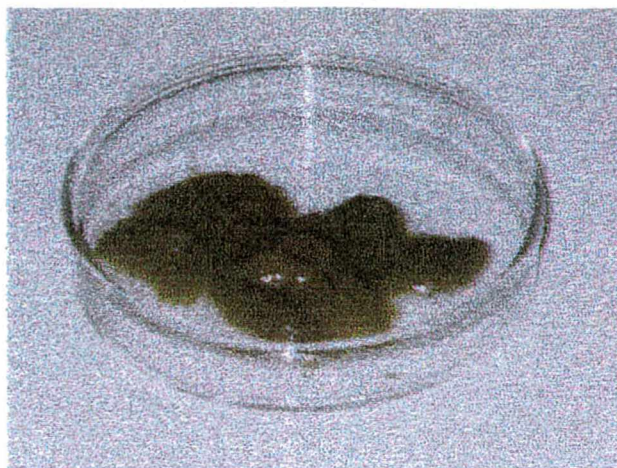


FIGURA 5. 12. Aspecto do lodo proveniente do biofilme dentro do RN, no final do experimentos.

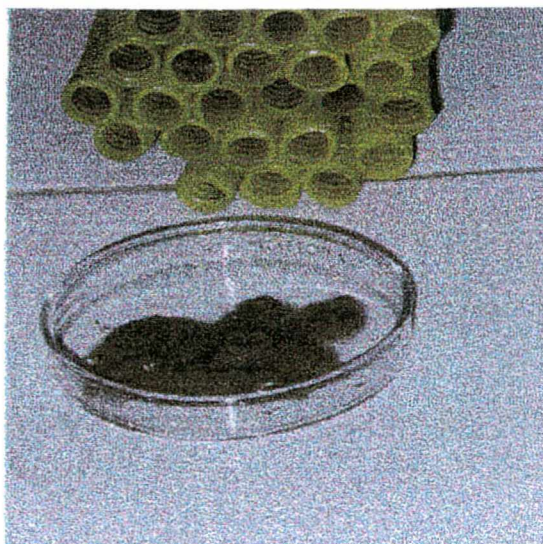


FIGURA 5. 13. Foto dos canos de PVC congruados mais o lodo que encontrava-se aderido na concavidade interna dos mesmos.

Metodologia analítica

Um dos fatores que dificultou a análise dos resultados obtidos foi a dúvida quanto ao valor medido na análise de amônia, pelo método colorimétrico com os reagentes da MERCK, conforme descrito no item 4.2.1.5, não apresenta seletividade da cor na presença de sulfetos e nitrito, quando a amostra analisada era efluente natural, a medida de amônia ficou comprometida.

Para fazer uma análise comparativa utilizou-se o método de NESSLER também descrito no mesmo item, o mesmo apresentou resultados bem diferentes quando comparados com os reagentes da MERCK, para água residuária natural. Devido a esse fato quando passou-se a operar o sistema com afluente sintético, adotou-se o método de NESSLER para medida de amônia.

Com relação à medida de nitrato também fica-se na dúvida quanto à veracidade da análise, pois o nitrito é o principal interferente nesta análise, conforme descrito no item 4.2.1.6. Devido a esse agravante não foi possível fechar o balanço de NT nos reatores em consequência de apresentar pontos com uma margem de erro em torno de 5,0% a 10,0 %. Escolheu-se formas alternativas de avaliar o sistema, conforme descrição realizada no item 4.2.2.

Efeito da aeração na remoção de amônia em sistemas de batelada alimentada.

O íon amônio e amônia livre ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) formam equilíbrio químico em meio aquoso. Em pH 7,5 a quantidade de NH_3 é mínima. No entanto, quando a amônia livre é retirada por arraste gasoso do meio líquido, pela saturação do meio com o ar atmosférico, desloca-se o equilíbrio no sentido crescente de formar NH_3 .

Conforme descrito no item 5.3, na recuperação do reator RN, quando o mesmo era alimentado cada 24 horas com uma concentração de $120 \text{ mgNH}_4\text{-N(L.dia)}^{-1}$, a perda de amônia por volatilidade foi de $13 \text{ mgNH}_4\text{-N(Ldia)}^{-1}$.

Na pesquisa bibliográfica realizada os autores não descrevem sobre esta variante do processo nitrificante. OLIVEIRA *et al.* (1993) e no EPA, (1991), citam este como um processo de retirada de amônia em lagoas elevando-se o pH em torno de 11, e assim deslocando o equilíbrio no sentido de formação de amônia livre.

6. CONCLUSÕES

A utilização dos reatores do tipo filtro biológico com aeração submersa e do tipo anaeróbio e híbrido em série mostraram-se viáveis para a remoção de matéria orgânica e de matéria nitrogenada de efluentes que contêm baixa relação C/N, podendo-se chegar as seguintes conclusões:

A metodologia adotada na partida dos reatores foi eficiente, o reator RN apresentou uma nitrificação máxima de 81% no 14º dia de operação, com carga de $120 \text{ mgNH}_4\text{-N(L.dia)}^{-1}$ (efluente sintético), quando foi fornecido $4,0 \text{ mgO}_2\text{.L}^{-1}$ de. A partida do RD foi realizada com água residuária natural através da adição de 400 mgDQO.L^{-1} e $50 \text{ mgNO}_3\text{-N.L}^{-1}$, obteve-se 90% de remoção de nitrato e nitrito e 80% de remoção de DQO, apresentando uma estabilidade a partir do 4º dia de operação.

A forma operacional do sistema “a”, ou seja, descarte no reator desnitrificante RD, mostrou-se eficiente na remoção de NT (48%), quando comparado com outros sistemas, porém a forma de nitrogênio encontrada no efluente final era amoniacal o que prejudica a qualidade do mesmo;

A forma operacional do sistema “c”, ou seja, descarte no reator nitrificante RN com entrada do efluente contendo nitrato e nitrito no meio do reator desnitrificante RD (promovendo uma etapa anaeróbia na parte inferior e anóxica no meio do reator), só é conveniente se for aplicada no tratamento de efluentes que contenham altas relações de C/N, não sendo viável seu uso quando direcionado a efluentes da indústria frigorífica.

A forma operacional do sistema “b”, ou seja, descarte do efluente no reator nitrificante RN com entrada do efluente contendo nitrito e nitrato na parte inferior do reator desnitrificante RD (somente uma etapa anóxica), na qual foi utilizando uma taxa de

reciclo 2 apresentou os melhores resultados em termos de remoção de NT, 60% (remoção de DQO de 92%, remoção de $\text{NH}_4\text{-N}$ de 77%, formação de $35,0 \text{ mgNO}_3\text{-N.L}^{-1}$) com uma carga orgânica de $1000 \text{ mgDQO(L.dia)}^{-1}$, carga nitrogenada de $150 \text{ mgNH}_4\text{-N(L.dia)}^{-1}$, e um TRH aplicado ao sistema de $1,1 \text{ dia}^{-1}$ ($26,4 \text{ h}^{-1}$);

Foi possível desenvolver uma biomassa aderida ao suporte de tubos de PVC de bactérias nitrificantes no reator tipo filtro biológico nas condições oferecidas no ensaio.

A alimentação do reator híbrido com altas concentrações de nitrato não modificou as características morfológicas do lodo anaeróbio granulado inoculado durante o período de 118 dias.

7. SUGESTÕES

- Dar continuidade a estudos com água residuária natural, variando o TRH nos reatores RN e RD, uma vez que este trabalho foi mais direcionado a realização de estudos com água residuária sintética.
- Realizar estudos cinéticos referentes ao processo nitrificante e desnitrificante, para que se possa compreender o comportamento microbiológico dos processos.
- Comparar metodologias na análise de amônia/nitrato/nitrito porque apresentaram uma margem de erro considerável.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, M. L.. Aspectos Microbiológicos de Los Procesos de Denitrificación-Denitrificación. In: **Taller y Seminario Latinoamericano Tratamiento Anaeróbico de Aguas Residuales** – Montevideo. Anais Montevideo, 1994, p.455-63.

AESoy, A.; ODEGAARD O.H.; BACH, K. ; PUJOL, R. and HAMON, M. Denitrification in A Packed Bed Biofilm Reactor (Biofor) – Experiments With Different Carbon Sources. **Water Research**. v.32 n. 5 p.1463-1470, 1996.

AKUNNA J. C. Denitrification in anaerobic digesters: a review of recent studies. Department of civil engineering. University of Albertay Dundee- United Kingdom. **Purdue Industrial Waste Conference** . p. 395-403,1995.

BASSETT, DENNEY, JEFFERY, MENDHAM. **VOGEL – Análise inorgânica quantitativa**. Rio de Janeiro : Guanabara, 1981.

BERNET N., DELGENES AND MOLETTA R. Denitrification by anaerobic sludge in piggy Wastewater. **Environmental Technology**, v. 17. p. 293-300,1996.

BITTON G. **Wastewater Microbiology**. Department of environmental Engineering Sciences University of Florida, Gainesville. ED. WILEY-LISS 1994,1163p.

BORZACCONI, L.; OTTONELO, G; CASTELLÓ, E ; PELAEZ, H; GAZZOLA, e VIÑAS, M. Denitrification in carbono and nitrogen removal system for leachate treatment: performace of a AUSB reactor. **Taller y Seminario Latinoamericano Tratamiento Anaeróbico de Aguas Residuales** – Montevideo. Chile,1998.

BRODA E. Two Kinds of lithotrophs missing in nature. **Zeitschrift fur Allg, Mikrobiologie**. v.17 n.6 p.491-493. 1976.

CAMPOS; J.M.M. **Alternativas para tratamento de esgoto – Pré tratamento de águas para abastecimento**. Consórcio Intermunicipal das Bacias dos Rios Piracicaba e Capivari, , 112 p.
1990.

CARMO JÚNIOR, G.N. da R. **Aplicabilidade do Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo (UASB) para o Tratamento de Resíduos Líquidos da Suinocultura.** 1998. 69 f. Dissertação (mestrado) – Engenharia Sanitária, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998

CARVALHAL, M. C. **Célula Microbiana.** Dpto de Microbiologia/ICB/USP. Curso ALFA: FURB, CPGENQ/UFSC, material didático referente In: **IV Curso de Tratamento Biológico de Resíduos.** Florianópolis – SC, 1999.

CERVANTES, F; MONROY, O.; GÓMEZ, J. Eliminacion Potenciada de Altas Concentraciones de Nitrogeno por dos Vias Respiratorias Distintas. In : **V Taller y Seminario Latinoamericano Tratamiento Anaerobio de Aguas Residuales Chile.** 1998.

CHERNICHARO, C. A.L. **Reatores Anaeróbios.** Departamento de Eng. Sanitária e Ambiental – UFMG. P.247 – (Princípios do Tratamento Biológico de águas Residuárias v.5)- Belo Horizonte MG. 1997.

CRAVEIRO, A. M. **Desenho e estudos cinéticos de biodigestores híbridos com diferentes porcentagem de enchimentos.** 1994. 246 f. Tese de (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1994.

ECKENFELDER W. and MUSTERMAN J. Activated Sludge Treatment of Industrial Wastewater. **Water Environment.** v. 46 145-147 – Pennsylvania U.S.A. 1995.

Fundação do Meio Ambiente – FATMA. S231 Santa Catarina (Estado). Leis, decretos, etc. Coletânea de legislação ambiental ambiental. p.592. 2000.

GLASS C. ; SILVERSTEIN J.; O.H. J. Inhibition of Denitrification in Activated Sludge by Nitrite. **Water Environment.** v. 69, n. 6, p. 1086- 1088,1997.

GIANOTTI, E. P.; **Desnitrificação em uma lagoa marginal do rio Mogi-guaçu, Lagoa do Infernã (Estação Ecológica de Jataí – Luiz Antônio – SP).** 245 f. Dissertação de (Mestrado)- Universidade Federal de São Carlos – SP. (UFScar). 1994.

HAGOPIAN, D. S. and RILEY, J. G. A closer look at the Bacteriology of Nitrification. **Aquacultural Engineering.** v.18 p. 223-244.1998.

JETTEN, Mike S. M. ; STROUS^A, Marc ; PAS-SCHOONEM^A, Katinka T. V. *et al.* The anaerobic oxidation of ammonium. **FEMS Microbiology Reviews.** p. 421-437. v.22, 1999

LOPES, L.; KOETZ, P.; SANTOS, P. R.; and SANTOS, M. **Desnitrificação de efluentes da parboilização do arroz no topo de reatores UASB.** UFPEL/FAEM/DCTA. Pelotas 1999.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering – Treatment Disposal reuse** Ed. McGraw-Hill Publishing, 1991.

McELDONEY, S; HARDMAN, D. J.; WAITE, S. Pollution: ecology and biotreatment. Longman Scientific & Technical, p.322,1993.

MORGAN-SAGASTUME, J.; JIMÉNEZ, B. and NOYOLA, A. Anaerobic-anox-aerobic Process with Recycling and Separated Biomass for Organic Carbon and Nitrogen Removal From Wastewater. *Environmental Technology* v.15, p.233-243. 1994.

MERK, E. D. Nitrito, nitrito, amônia. Franfurter – Germany. Postfach 4119.

OLIVEIRA, P. A. V. **Manual de manejo e utilização dos dejetos de suínos.** Concórdia : EMBRAPA/CNPQ. Documento 27, 1983, 188 p.

OKABE, S.; OZAWA, Y.; HIRATA, K., and WATANABE. Relationship Between population Dynamics of Nitrifiers in Biofilms and Reactor Performance at Various C:N Ratios. *Water Research*. v.30, n7, p.1563-1572. 1996

PRINCIC A.; MAHNE I.; MEGUSAR F.; PAUL A.; and TIEDJE J. Effects of pH and Oxygen and Ammonium Concentrations on the Community Structure of Nitrifying Bacteria from Wastewater. *Applied and Environmental Microbiology* . v. 64, n. 10, p.3584-3590, 1980.

PROCESS DESIGN MANUAL FOR NITROGEN CONTROL (EPA)
U.S.Environmental Protection Agency- Technology Transfer. Washington-U.S.A, 1991.

QUEVEDO, M; GUYNOT, E. And MUXI, L. Denitrifying Potential of methanogenic Sludge. *Biotechnology Letters*. n. 12 v.18,1996.

RINZEMA A. Anaerobic treatment of waste water with high concentrations of lipids or sulphate, Te de PhD Universidade de Wageningen, Wageningen, Holanda. Treatment: Performance of UASB Reactor. In: **V Taleer y Seminario Latinoamericano Tratamiento anaerobio de águas residuales.** Chile, p.27-30, 1989

SOARES, H. M.; HIRATA, Y. S. (1999). **Práticas de Laboratório III Curso de Tratamento Biológico de Resíduos.** CBAB MCT/CNPq CPGEQ/UFSC CDB. Florianópolis- SC.

SOARES, H. M. (1999). **Tratamento de Efluentes – Curso de Pós-graduação Especialização em Processos Têxteis.** Dpto. Eng, Química e Alimentos da UFSC. FIESC/SENAI. Florianópolis – SC.

SPEECE, R. E. (1996). **Anaerobic Biotechnology.** For Industrial Wastewater. Vanderbilt University. Published by Archae Press. P. 127 a 15

SCHRANK, S. G. – **Tratamento anaeróbio de águas residuárias da indústria têxtil.** Dissertação de (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Eng. Química da UFSC – Florianópolis – SC. P 89. 2000

SHEINTUCH, M.; TARTAKOVSKY, B.; NARKIS, N. and REBHUN, M. Substrate inhibition and multiple states in a continuous nitrification process. **Water Research**. p. 953-963. v. 29. 1994.

STANDARD METHODS for the Examination of water and Wastewater. 19th edition. Publication Office American Public Health Association, Washington. APHA, AWWA, WEF. (1995).

THOMSEN, J. K.; GEEST, T; and COX , R. P. Mass Spectrometric studies of the Effect of pH on the Accumulation of Intermediates in Denitrification by *Paracoccus denitrificans*. **Applied and Environmental Microbiology** . p.536-541, 1994

TORRES, S.; ASPÉ, E. ; MARTÍ, M. C. And ROECKEL, M). Analysis of the Kinetics of Denitrification in the presence Of Different Electron Donors and Its Application to Fisheries Effluents. **V Taller y Seminario Latinoamericano Tratamiento Anaerobio de Aguas Residuales – Vona del Mar-CHILE**. 1998.

TIEDJE J. M.; SEXSTONE A. J.; MYROLD D.D.; ROBISON J. A. Denitrification: ecological niches, competition and survival. **Antonie van Leeuwenhoek**. p.569-583. v.48. 1988.

VON SPERLING M. (1997). **Princípio do tratamento biológico de águas residuárias**. DPTO. Eng. Sanitária e ambiental – DESA- Universidade Federal de Minas Gerais.v. 4, p. 260-261

VAN HAANDEL, A. C., LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos : um manual para regiões de clima quente**. Universidade Federal da Paraíba – Campina Grande-Brasil. p. I-1 a I-2. P. II-1 a II-4

ANEXOS

ANEXO 1 Tabela de valores de remoção de nitrato na partida do reator RD. Dados referente Figura 5.1

Tempo (dias)	NO ₃ -N-Saída
0	11,9
1	10,7
2	11
4	5,1
5	4,7
6	5,5
12	4,7
14	5,7

ANEXO 2 Tabela de valores quanto a partida do reator RN. Referente a Figura 5.2.

Dias	NO ₃ -N-S mg/L	NH ₄ -N-S mg/L
0	18	82
2	36	73,2
3	41	64
4	35,6	63,4
5	60	38,8
6	60	29,5
7	64	29,5
8	65	7,19
9	65	7
10	66,5	5,13
11	68	5
12	68	6,8
13	70	2
14	96,5	1,32
15	97	1

ANEXO 3 Tabela de valores referente experimento com água residuária natural, análises do reator RD, dados referentes a Figura 5.4.

Tempo (Dias)	Temp	P3 pH	P3 DQO	tempo	P3 NO ₂ -N	P3 NO ₃ -N	P3 NH ₄ -N
0	24	7,8	55	0	0,1	36	62
2	30,5	7,7	60	2	0,2	50	22,85
4	29	7,6	73	4	0,4	33,5	62
6	27	7,9	105	6	0,12	34	27
11	28	7,9	45	17	0,15	26,5	9
17	28	7,9	85	20	0,5	34	14,59
20	30	7,8	81	23	0,2	37,5	9,48
23	32	7,7	113	32	0,3	35	17,5
25	31	7,6	65	34	0,33	26	11,66
29	29	7,6	60	40	0,13	24	11,66
32	29	7,6	85	43	0,28	23,2	12,35
34	29,5	7,7	68	45	0,85	25	13
40	32	7,6	70	47	0,9	14	12,32
43	31	7,8	76	50	1	15	21,93
45	32	8	80			27	11,97
47	32,5	7,9	87			23,5	12
50	31	7,7	88			20	20,04

ANEXO 4 Tabela de valores do reator RN, alimentação realizada com água residuária natural, dados referentes a Figura 5.3.

Tempo	P4	P4	P4	P4	P4	P4
Tempo	NH4-N	NO ₃ -N	NO ₂ -N	DQO	Temp.	pH
0	1,34	85	1,5	0	24	7,4
2	2,28	95	2,35	0	30,5	7,4
4	4	96,5	1,1	0	29	7,3
6	0,59	83,5	1,3	0	27	7,4
11	0,5	57,5	1,4	0	28	7,5
17	0,1	67,5	0,77	0	28	7,4
20	0,1	60	0,88	0	30	7,4
23	0,1	66,5	0,9	0	32	7,3
25	0,1	69,5	0,67	0	31	7,6
29	0,1	60	2,7	0	29	7,5
32	0,1	70	3	0	29	7,6
34	0,1	70	2,5	0	29,5	7,4
40	0,97	45	3,2	0	32	7,3
43	1,34	50	3	0	31	7,3
45	0,15	52,5		0	32	7,2
47	0,15	60		0	32,5	7,3
50	1,01	61		0	31	7,4

ANEXO 5 Tabela de resultados de acompanhamento analítico do reator RN, água residuária sintética, sistema “c” razão de reciclo 1. Dados referentes a Figura 5.6.

Tempo (Dias)	P4 NO ₃ -N	P4 NH ₄ -N	P4 DQO	P4 NO ₂ -N	P4 pH	P4 T °C
0	67,4	1,37	18,75	0,3	8,24	28
2	45,15	1,29	8,75	1,5	8	27
4	56,66	3,35	51,25	2	7,5	28
6	61,95	2,14	96,25	3,3	7,8	27
8	54,59	1,61	58,75	2,1	7,4	25
10	69,81	1,44	71,25	0,2	7,6	26
17	62,99	0,63	38,75	0,6	7,5	24
18	65,68	0,48	126,25	0,7	7,7	26
23	85,14	0,4	26,25	1,3	7,4	24
26	72,64	14,34	11,25	1,8	7,5	27
27	70,52	11,15	63,75	0,8	7,6	24
28	66	9,42	81,25	0,9	7,7	27
30	75,9	0	23,75	1,25	7,6	28
33	75,14	0	46,25	1,7	7,5	25
35	69	0	36,25	1	7,6	24,5

ANEXO 6 Tabela de resultados analíticos do Reator RN, quando a alimentação do era realizada com água residuária sintética, sistema “c” razão de reciclo 2,0. Dados referente Figura 5.6.

Tempo (Dias)	P4 NO ₃ -N	P4 NH ₄ -N	P4 DQO	P4 NO ₂ -N	P4 pH	P4 T °C
37	115,88	0	38,75	1,6	6,7	17,5
39	118	0	38,75	1,7	6,63	18,3
41	120	0	3,75	2,2	6,7	18,2
42	118,3	0	25,67	3	6	19
44	125,8	0	21,25	3,2	6	18,4
46	108,9	0	26,25	3,4	6,9	17,5
48	92,698	0	26,25	3,1	6,7	20

ANEXO 7 Tabela de resultados analíticos do RN, quando a alimentação era realizada com água residuária sintética, sistema “b” razão de reciclo 1. Dados referente Figura 5.6.

Tempo (Dias)	P4 NO ₃ -N	P4 NH ₄ -N	P4 DQO	P4 NO ₂ -N	P4 pH	P4 T °C
50	53,64042	0	76,25	3,53	7,8	19
52	42,88667	0	76,25	2,5	7,2	17
54	64,39417	0	101,25	3,8	7	19
56	59,01729	0	26,67	2,2	7	19
58	54,71579	0	50	2,65	7,2	21
61	56,86654	0	26,67	3,6	7,4	20
63	48,26354	0	86,67	4,6	7,4	17
65	45,46757	0	93,33	6	8	17
68	21,37917	62,146	60	8	7,65	19
70	27,83142	65	63	7	7,6	24

ANEXO 8 Tabela de resultados analíticos do RN, quando a alimentação era realizada com água residuária sintética, sistema “b” razão de reciclo 1,5. Dados referente Figura 5.6.

Tempo (Dias)	P4 NO ₃ -N	P4 NH ₄ -N	P4 DQO	P4 NO ₂ -N	P4 pH	P4 T °C
72	60,01	0	60	9,3	7,4	21
74	40,73	0	70	10,11	7,3	20
76	69,23	0	30	11	7,2	20
78	63,96	0	44,5	12,13	7,3	20
80	33,44	0	41,4	13,54	7,2	20
82	32,13	0	45	11,9	7,3	16
84	24,6	0	33,5	12	7,2	15

ANEXO 9 Tabela de resultados analíticos do RN, quando a alimentação era realizada com água residuária sintética, sistema “b” razão de reciclo 2. Dados referente Figura 5.6.

Tempo (Dias)	P4 NO ₃ -N	P4 NH ₄ -N	P4 DQO	P4 NO ₂ -N	P4 pH	P4 T °C
86	64	3,66	60	3,38	7,5	20
88	65	4,88	85	4,3	7,6	19
91	40	8	81	2,8	7,5	16
94	38	13	90	4,9	7,2	15
97	45	10	85	5,34	7,4	14
100	40	18	87	8,34	7,6	19
103	35	13	65	7,33	7,5	20
106	31,5	11	87	7,9	7,6	22
109	38	15	45	6,7	7,5	24
112	35	14	69	7,4	7,3	16
115	36,8	9	70	6,12	7,4	15
118	33,33	13,75	85	9,11	7,5	10

ANEXO 10 Tabela de resultados analíticos do RD, quando a alimentação era realizada com água residuária sintética, sistema “c” razão de reciclo 1. Dados referente Figura 5.7.

Tempo (Dias)	P3 NO ₃ -N	P3 NH ₄ -N	P3 DQO	P3 pH	P3 T °C
0	5,85	66,18	58,75	8,24	28
2	0	42,46	51,25	8,3	27
4	4,9	64,09	96,25	7,7	28
6	0	83,1	213,75	7,75	27
8	0	97,4	138,75	7,8	25
10	1,78	74,8	88,75	7,8	26
17	2,2	73,5	56,25	7,8	24
18	2,59	73,6	301,25	7,9	26
23	0	74,12	96,25	8	24
26	2,5	70	151,25	7,7	27
27	2,16	78,44	118,75	7,8	24
28	4,14	78,44	206,25	7,8	27
30	17,58	68,68	71,25	7,7	28
33	2,16	74	51,25	7,9	25
35	4,57	73	96,25	7,7	24,5

ANEXO 11 Tabela de resultados analíticos do RD, quando a alimentação era realizada com água residuária sintética, sistema “c” razão de reciclo 2. Dados referentes Figura 5.7.

Tempo (Dias)	P3 NO ₃ -N	P3 NH ₄ -N	P3 DQO	P3 pH	P3 T °C
37	75,869	99,38	73,75	7,8	17,5
39	73,46	66,77	83,75	7,38	18,3
41	70,492	65,7	11,25	7,44	18,2
42	73,771	66,06	38,75	7,46	19
44	80,525	66,54	40	7,5	18,4
46	53,608	62,73	93,75	7,4	17,5
48	50	47,97	63,75	7,4	20

ANEXO 12 Tabela de resultados analíticos do RD, quando a alimentação era realizada com água residuária sintética, sistema “b” razão de reciclo 1. Dados referentes Figura 5.7.

Tempo (Dias)	P3 NO ₃ -N	P3 NH ₄ -N	P3 DQO	P3 pH	P3 T °C
50	0	75,82244	111,25	8	19
52	0	70,34844	126,25	7,8	17
54	0	85,65329	151,25	8,4	19
56	0	89,86234	193,33	8,2	19
58	0	89,86324	110	8,4	21
61	0	75,13456	193,33	7,95	20
63	0	88,89714	216,67	7,8	17
65	0	99	193,33	7,9	17
68	0	113,6644	180	7,9	19
70	0	120	103,33	8	24

Partial ammonium oxidation coupled with autotrophic denitrification via thiosulphate

Introduction

Post-treatment of anaerobic reactors outflows treating high concentrated sulfate and ammonium wastewaters is a great challenge. Interactions between biotic sulfur and nitrogen transformations in wastewater treatment facilities environment are not well cleared. When sulfur is found in wastewaters, its occurrence in different oxidation states can affect the treatment process efficiency for carbon and nitrogen remove (Polanco et. al., 2001).

The association of these transformations has being done by autotrophic denitrification process, which consist of reduced sulfur compounds oxidation (hydrogen sulfide, elemental sulfur and thiosulfate) by nitrate reduction (Koenig A. e Liu L. H., 2001; Zang T. C. e Lamp D. G., 1999; Sublette K. L. e Sylvester N. D., 1987^a). These transformations are achieved by the activity of *Thiobacillus denitrificans*, which is an anaerobic facultative autotrophic microorganism (Schedel M. e Truper H., 1980).

In spite of intensive studies about *Thiobacillus denitrificans* biochemistry and physiology, few technologies have being developed in the way to use its whole capacity and ability in denitrify, such as its behavior in micro aerated or when moving from aerobic to anaerobic environments. Justin P. & Kelly P. (1978) performing fundamental research, cultivated *Thiobacillus denitrificans* in a continuous bioreactor in different oxygen concentration, observing that the activity of nitrate reductase and nitrite reductase are dependent on the oxygen concentration the microorganisms are exposed. Only nitrite reductase was detected in significant levels in low oxygen concentration, observing that this fact conducted to different denitrification kinetic via nitrite, with different "lag" phases.

In this way, a micro aerated environment or under oxygen limitation can be pointed out as the way to integrate the biotic transformation of sulfur and nitrogen. Thus, *Thiobacillus denitrificans* will not have the nitrite reductase enzyme expression totally inhibited (Justin P. & Kelly P., 1978), which allow, after than, the denitrification via nitrite in anaerobic environment. To complete the integration, it has to be observed the nitrite formation step (nitritation), which also occurs in oxygen limitation condition, since the ammonium oxidation bacteria has its activity less influenced by low oxygen concentration (ref).

In this way, it is of great importance to develop new technologies which look for minimize treatment costs of these wastewaters, integrating the biotic cycles of these microorganisms, taking the maximum advantages of these symbiotic interaction between them. In the present work, the interactions between the two biochemical cycles of sulfur and nitrogen, performed by *Thiobacillus denitrificans* and ammonium oxidizers is studied. The symbiosis among these microorganisms will be done by nitrite production in micro aerated environments, by the *Nitrosomonas* sp species activity, and nitrite elimination as nitrogen gas by the autotrophic denitrification via thiosulfate oxidation.

Material and Methods

In the present work it was used a SBR (Sequencing Batch Reactor), operated with total hydraulic retention time of 2 days. The reactor temperature was maintained around 30°C. During the system operation, it was used synthetic wastewater, containing thiosulfate (200 mg S-S₂O₃ / L) and ammonia (220 mg N-NH₄/L) as substrate, amended with macro and micro nutrients solutions, as described by Campos et. al (ANO).

In order to establish the proposed process the reactor was operated in two conditions: the first one was run without oxygen limitation, with continuous aeration; the second condition was run with intermittent aeration, with cycles of 15 minutes aeration and 45 minutes without, every

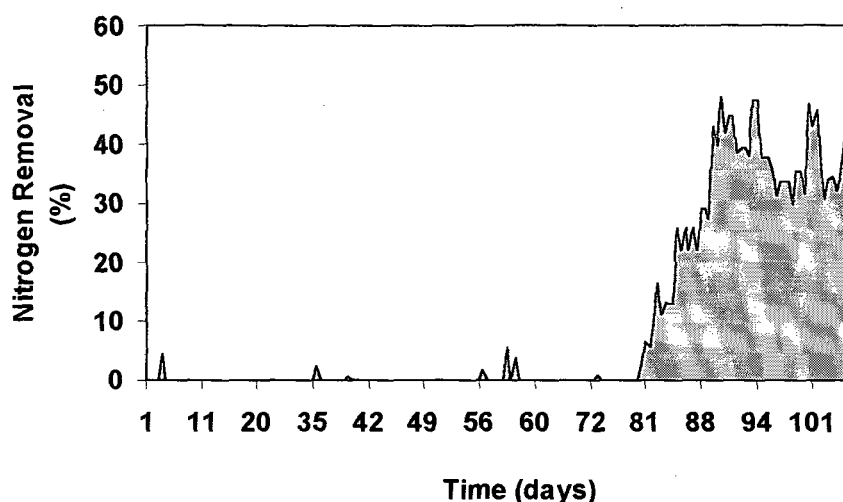


Figure 2: Nitrogen Removal Efficiency

In order to identify any disequilibrium in the system, analytical analyses were performed during the 24 hour cycles, in both steps of the work, in order to measure the oxygen consumption velocity. It was observed that in this period of oxygen limitation the AOB had their velocity limited by low substrate concentration (ammonia) in the reactor. (results not shown). The maximum velocity determined in the experiment was 0,65 mg O₂/min.gSST, when a residual of 10 mg N-NH₄/L was observed. Comparing this value with the maximum velocity on the velocity without substrate limitation (1,12 mg O₂/min.gSST), it can be observed a 45% reduction of the maximum activity.

For the sulfur oxidizing bacteria the activity limitation was not clear, it was observed during most part of operation (during 24 hours) a velocity of 0,4 mg O₂/min.gSST, which represents an activity limitation of 51%, when compared with the maximum velocity determined in the absence of thiosulfate limitation.

When oxygen limitation was promoted in the reactor substrate limitation was not observed for ammonium oxidizers bacteria activity. In this case limitation was due to a low oxygen concentration (2,5 mg O₂/L in average for aerated phase and 0,02 mg O₂/L for the non aerated phase). This fact clearly reflected on the values obtained in the steady state, where a higher residual of ammonia and nitrite formation were observed.

For SOB it was observed the same phenomenon of activity limitation by oxygen, however, the limitation by substrate was maintained. This fact was attributed to the autotrophic denitrification activity, which in the periods of low oxygen concentration (0,02 mg O₂/L), oxidizing the residual thiosulfate and reducing the nitrite formed by the AOB. This activity represented the formation of 80% of the sulfate determined in the reactor during this period (Phase II)

Conclusões

Referências Bibliográficas

ANEXO 13 Tabela de resultados analíticos do RD, quando a alimentação era realizada com água residuária sintética, sistema “b” razão de reciclo 1,5. Dados referentes Figura 5.7.

Tempo (Dias)	P3 NO ₃ -N	P3 NH ₄ -N	P3 DQO	P3 pH	P3 T °C
72	0	53,78	114	7,8	21
74	0	51,78	116,67	8	20
76	0	56,7	50	7,7	20
78	0	56,78	83,33	7,6	20
80	0	54,16	90	7,7	20
82	0	50,2	93,5	7,8	16
84	0	53	100	7,7	15

ANEXO 14 Tabela de resultados analíticos do RD, quando a alimentação era realizada com água residuária sintética, sistema “b” razão de reciclo 2,0. Dados referentes Figura 5.7.

Tempo (Dias)	P3 NO ₃ -N	P3 NH ₄ -N	P3 DQO	P3 pH	P3 T
86	2,2	82,52	120	8	20
88	3,3	82,53	135,5	7,9	19
91	4,3	51,78	95	8	16
94	4,5	54,16	143	8	15
97	1,9	52,13	115,6	7,9	14
100	0,2	79,17	150	8,2	19
103	3	59	154	8	20
106	1	77	133	8,3	22
109	0	52,13	140	8	24
112	0	53,15	155	7,8	16
115	0	52,8	109	7,8	15
118	0	55,5	110	7,8	10

ANEXO 15 Foto do sistema adotado na realização deste trabalho.

